परिशिष्ट I

एस.आई. मूल राशियों के मात्रकों की परिभाषाएँ

मीटर : मीटर, जिसका संकेत m है, लंबाई का SI मात्रक है। इसकी परिभाषा, निर्वात् में प्रकाश के चाल c के नियत संख्यात्मक मान को 299792458 लेकर, जिसे ms^{-1} मात्रक में व्यक्त किया जाता है, जहाँ सेकंड को सीज़ियम आवृत्ति ΔV_{Cs} के पदों में परिभाषित किया जाता है, दी गई है।

किलोग्राम : किलोग्राम, जिसका संकेत kg है, द्रव्यमान का SI मात्रक है। इसकी परिभाषा, प्लांक नियतांक h का नियत संख्यात्मक मान 6.62607015×10^{-34} लेकर जिसे Js मात्रक में व्यक्त किया जाता है, जो kg m^2s^{-1} के समान होता है जहाँ मीटर और सेकंड को c और ΔV_{Cs} के पदों में परिभाषित किया जाता है, दी गई है।

सेकंड : सेकंड, जिसका संकेत s है, समय का SI मात्रक है। इसकी परिभाषा, सीजियम आवृत्ति ΔV_{Cs}, जो सीजियम–133 परमाणु की अक्षुब्ध मूल अवस्था अतिसूक्ष्म संक्रमण आवृत्ति है, का नियत संख्यात्मक मान 9192631770 लेकर जिसे Hz मात्रकों, जो s^{-1} के बराबर होता है, में व्यक्त किया जाता है, दी गई है।

ऐम्पियर : ऐम्पियर जिसका संकेत A है, विद्युत–धारा का SI मात्रक है। इसकी परिभाषा, मूल आवेश e का नियत संख्यात्मक मान $1.602176634\times10^{-19}$ लेकर, जिसे C मात्रक जो As के बराबर होता है, जहाँ सेकंड को ΔV_{Cs} के पदों में परिभाषित किया जाता है, में व्यक्त किया जाता है, दी जाती है।

केल्विन : केल्विन जिसका संकेत K है, ऊष्मागतिक ताप का SI मात्रक है। इसकी परिभाषा, बोल्ट्समान नियतांक, k का नियत संख्यात्मक मान 1.380649×10^{-23} लेकर, जिसे JK^{-1} मात्रक में, जो kg $m^2s^{-2}k^{-1}$ के बराबर होता है जहाँ किलोग्राम, मीटर और सेकंड को h, c और ΔV_{Cs} के पदों में परिभाषित किया जाता है, व्यक्त किया जाता है, दी गई है।

मोल : मोल (mole) जिसका संकेत मोल (mol) है, पदार्थ की मात्रा का SI मात्रक है। एक मोल में ठीक 6.02214076×10^{23} ही मूलभूत कण होते हैं। सह संख्या, आवोगाद्रो स्थिरांक, N_A का नियत संख्यात्मक मान होता है जब उसे mol^{-1} मात्रक में व्यक्त किया जाता है और इसे आवोगाद्रो संख्या कहा जाता है। किसी निकाय के पदार्थ की मात्रा, संकेत n, विशिष्ट मूल कणों की संख्या का आमाप होती है। ये मूल कण एक परमाणु, अणु, आयन, इलेक्ट्रॉन, कोई अन्य कण या कणों का विशिष्ट समूह हो सकते हैं।

केंडेला : केंडेला जिसका संकेत cd है, दी गई दिशा में ज्योति–तीव्रता का SI मात्रक है। इसकी परिभाषा, 540×10^{12} Hz आवृत्ति वाले एकवर्णी विकिरण की दीप्त प्रभाविकता, K_{cd} का नियत संख्यात्मक मान 683 लेकर जब उसे $lm{\cdot}W^{-1}$ के मात्रकों में व्यक्त किया जाए जो $cd{\cdot}sr{\cdot}W^{-1}$, या cd sr $kg^{-1}m^{-2}s^3$ के बराबर होता है। जहाँ किलोग्राम, मीटर और सेकंड को h, c और ΔV_{Cs} के पदों में परिभाषित किया जाता है, दी गई है।

(यहाँ दिए गए प्रतीक अंतरराष्ट्रीय मान्यता प्राप्त हैं, किसी दूसरी भाषा या स्क्रिप्ट में इन्हें परिवर्तित नहीं करना चाहिए।)

© NCERT not to be republished

परिशिष्ट II

तत्त्व, उनकी परमाणु-संख्या और मोलर-द्रव्यमान

तत्त्व	संकेत	परमाणु क्रमांक	मोलर द्रव्यमान (g mol^{-1})
ऐक्टीनियम	Ac	89	227.03
ऐलुमिनियम	Al	13	26.98
ऐमेरिसियम	Am	95	(243)
ऐन्टीमनी	Sb	51	121.75
आॅर्गन	Ar	18	39.95
आॅर्सेनिक	As	33	74.92
ऐस्टैटीन	At	85	210
बेरियम	Ba	56	137.34
बरकेलियम	Bk	97	(247)
बेरिलियम	Be	4	9.01
बिस्मथ	Bi	83	208.98
बोहरियम	Bh	107	(264)
बोरॉन	B	5	10.81
ब्रोमीन	Br	35	79.91
कैडमियम	Cd	48	112.40
सीज़ियम	Cs	55	132.91
कैल्सियम	Ca	20	40.08
कैलिफोरनियम	Cf	98	251.08
कार्बन	C	6	12.01
सीरियम	Ce	58	140.12
क्लोरीन	Cl	17	35.45
क्रोमियम	Cr	24	52.00
कोबाल्ट	Co	27	58.93
कॉपर	Cu	29	63.54
क्यूरियम	Cm	96	247.07
ड्यूबनियम	Db	105	(263)
डिस्प्रोसियम	Dy	66	162.50
आइन्स्टीनियम	Es	99	(252)
अर्बियम	Er	68	167.26
यूरोपियम	Eu	63	151.96
फर्मियम	Fm	100	(257.10)
फ्लुओरीन	F	9	19.00
फ्रेंसियम	Fr	87	(223)
गैडोलिनियम	Gd	64	157.25
गैलियम	Ga	31	69.72
जर्मेनियम	Ge	32	72.61
गोल्ड	Au	79	196.97
हैफनियम	Hf	72	178.49
हैसियम	Hs	108	(269)
हीलियम	He	2	4.00
होल्मियम	Ho	67	164.93
हाइड्रोजन	H	1	1.0079
इंडीयम	In	49	114.82
आयोडीन	I	53	126.90
इरीडियम	Ir	77	192.2
आयरन	Fe	26	55.85
क्रिप्टॉन	Kr	36	83.80
लैन्थेनम	La	57	138.91
लॉरेन्शियम	Lr	103	(262.1)
लेड	Pb	82	207.19
लीथियम	Li	3	6.94
ल्यूटीशियम	Lu	71	174.96
मैग्नीशियम	Mg	12	24.31
मैंगनीज	Mn	25	54.94
मिटैनियम	Mt	109	(268)
मैंडेलीवियम	Md	101	258.10

तत्त्व	संकेत	परमाणु क्रमांक	मोलर द्रव्यमान (g mol^{-1})
मरकरी	Hg	80	200.59
मॉलिब्डेनम	Mo	42	95.94
नीयोडियम	Nd	60	144.24
नियॉन	Ne	10	20.18
नैप्टूनियम	Np	93	(237.05)
निकैल	Ni	28	58.71
नियोबियम	Nb	41	92.91
नाइट्रोजन	N	7	14.0067
नोबेलियम	No	102	(259)
ओसमियम	Os	76	190.2
ऑक्सीजन	O	8	16.00
पैलेडियम	Pd	46	106.4
फ़ास्फ़ोरस	P	15	30.97
प्लैटिनम	Pt	78	195.09
प्लूटोनियम	Pu	94	(244)
पोलोनियम	Po	84	210
पोटैशियम	K	19	39.10
प्रैजियोडिमियम	Pr	59	140.91
प्रोमेथियम	Pm	61	(145)
प्रोटैक्टिनियम	Pa	91	231.04
रेडियम	Ra	88	(226)
रेडॉन	Rn	86	(222)
रीनियम	Re	75	186.2
रोडियम	Rh	45	102.91
रूबिडियम	Rb	37	85.47
रुथीनियम	Ru	44	101.07
रदरफोर्डियम	Rf	104	(261)
सैमेरियम	Sm	62	150.35
स्कैन्डियम	Sc	21	44.96
सीबोंगियम	Sg	106	(266)
सिलीनियम	Se	34	78.96
सिलिकन	Si	14	28.08
सिल्वर	Ag	47	107.87
सोडियम	Na	11	22.99
स्ट्रॉन्शियम	Sr	38	87.62
सल्फर	S	16	32.06
टैन्टेलम	Ta	73	180.95
टेक्नीशियम	Tc	43	(98.91)
टेलूरियम	Te	52	127.60
टर्बिअम	Tb	65	158.92
थैलियम	Tl	81	204.37
थोरियम	Th	90	232.04
थूलियम	Tm	69	168.93
टिन	Sn	50	118.69
टाइटेनियम	Ti	22	47.88
टंगस्टन	W	74	183.85
अनअनबियम	Uub	112	(277)
अनअननिलियम	Uun	110	(269)
अनअनअनीयम	Uuu	111	(272)
यूरेनियम	U	92	238.03
वैनेडियम	V	23	50.94
जिनॉन	Xe	54	131.30
इटर्बियम	Yb	70	173.04
इट्रियम	Y	39	88.91
ज़िंक	Zn	30	65.37
ज़र्कोनियम	Zr	40	91.22

कोष्ठक में दिया गया मान सबसे अधिक ज्ञात अर्ध-कालवाले समस्थानिक का मोलर द्रव्यमान है।

© NCERT not to be republished

परिशिष्ट III

क. 298 K और एक वायुमंडलीय दाब पर कुछ पदार्थों की विशिष्ट एवं मोलर ऊष्माधारिता

पदार्थ	विशिष्ट ऊष्माधारिता (J/g)	मोलर ऊष्माधारिता (J/mol)
वायु	0.720	20.8
जल (द्रव)	4.184	75.4
अमोनिया (गैस)	2.06	35.1
हाइड्रोजन क्लोराइड	0.797	29.1
हाइड्रोजन ब्रोमाइड	0.360	29.1
अमोनिया (द्रव)	4.70	79.9
ऐथिल ऐल्कोहॉल (द्रव)	2.46	113.16
ऐथलीन ग्लाइकोल (द्रव)	2.42	152.52
जल (ठोस)	2.06	37.08
कार्बन टेट्राक्लोराइड (द्रव)	0.861	132.59
क्लोरोफ्लोरो कार्बन (CCl_2F_2)	0.5980	72.35
ओज़ोन	0.817	39.2
निऑन	1.03	20.7
क्लोरीन	0.477	33.8
ब्रोमीन	0.473	75.6
आयरन	0.460	25.1
कॉपर	0.385	24.7
ऐलुमिनियम	0.902	24.35
सोना	0.128	25.2
ग्रेफाइट	0.720	8.65

ख. कुछ गैसों की मोलर ऊष्माधारिता (J/mol)

Gas	C_p	C_v	$C_p - C_v$	C_p / C_v
एक परमाणुक*				
हीलियम	20.9	12.8	8.28	1.63
ऑर्गान	20.8	12.5	8.33	1.66
आयोडीन	20.9	12.6	8.37	1.66
मरकरी	20.8	12.5	8.33	1.66
द्विपरमाणुक †				
हाइड्रोजन	28.6	20.2	8.33	1.41
ऑक्सीजन	29.1	20.8	8.33	1.39
नाइट्रोजन	29.0	20.7	8.30	1.40
हाइड्रोजन क्लोराइड	29.6	21.0	8.60	1.39
कार्बन मोनोऑक्साइड	29.0	21.0	8.00	1.41
त्रिपरमाणुक †				
नाइट्रस ऑक्साइड	39.0	30.5	8.50	1.28
कार्बन डाइऑक्साइड	37.5	29.0	8.50	1.29
बहुपरमाणुक †				
ऐथेन	53.2	44.6	8.60	1.19

*केवल स्थानांतरीय गतिज ऊर्जा

†स्थानांतरीय, कंपन और घूर्णन ऊर्जा

© NCERT not to be republished

परिशिष्ट IV

भौतिक स्थिरांक

प्रतीक		परंपरागत मात्रक	एस.आई. मात्रक
गुरुत्वाकर्षण का त्वरण	g	980.6 cm/s	9.806 m/s
परमाणु द्रव्यमान मात्रक (1/12 द्रव्यमान का 1/12)	amu or u	1.6606×10^{-24} g	1.6606×10^{-27} kg
आवोगाद्रो स्थिरांक	N_A	6.022×10^{23} particles/mol	6.022×10^{23} particles/mol
बोर त्रिज्या	a_o	0.52918 Å 5.2918×10^{-9} cm	5.2918×10^{-11} m
बोल्ट्ज़्मान स्थिरांक	k	1.3807×10^{-16} erg/K	1.3807×10^{-23} J/K
इलेक्ट्रॉन के आवेश एवं द्रव्यमान का अनुपात		1.758820×10^{8} coulomb/g e/m	1.7588×10^{11} C/kg
इलेक्ट्रॉनिक आवेश	e	1.602176×10^{-19} coulomb 4.8033×10^{-19} esu	1.60219×10^{-19} C
विश्राम-अवस्था में इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान	m_e	9.109382×10^{-28} g 0.00054859 u	9.109382×10^{-31} kg
फैराडे-नियतांक	F	96,487 coulombs/eq 23.06 kcal/volt. eq	96,487 C/mol e^- 96,487 J/V.mol e^-
गैस-नियतांक	R	$0.8206 \dfrac{\text{L atm}}{\text{mol K}}$	$8.3145 \dfrac{\text{kPa dm}^3}{\text{mol K}}$
		$1.987 \dfrac{\text{cal}}{\text{mol K}}$	8.3145 J/mol.K
मोलर-आयतन	V_m	22.710981 L/mol	22.710981×10^{-3} m^3/mol 22.710981 dm^3/mol
विश्राम-अवस्था में न्यूट्रॉन का द्रव्यमान	m_n	1.674927×10^{-24} g 1.008665 u	1.674927×10^{-27} kg
प्लांक-स्थिरांक	h	6.6262×10^{-27} ergs	6.6262×10^{-34} J s
विश्राम-अवस्था में प्रोटॉन का द्रव्यमान	m_p	$1.6726216 \times 10^{-24}$ g 1.007277 u	$1.6726216 \times 10^{-27}$ kg
रिड्बर्ग स्थिरांक	R_∞	3.289×10^{15} cycles/s 2.1799×10^{-11} erg	1.0974×10^{7} m^{-1} 2.1799×10^{-18} J
प्रकाश की गति (निर्वात में)	c	2.9979×10^{10} cm/s (186,281 मील/से.)	2.9979×10^{8} m/s

$\pi = 3.1416$ — $2.303\,R = 4.576$ cal/mol K = 19.15 J/mol K

$e = 2.71828$ — $2.303\,RT$ (at 25°C) = 1364 cal/mol = 5709 J/mol

$\ln X = 2.303 \log X$

© NCERT not to be republished

परिशिष्ट V

कुछ लाभप्रद रूपांतरण-गुणांक

द्रव्यमान और भार के सामान्य मात्रक

1 पौंड = 453.59 ग्राम

1 पौंड = 453.59 ग्राम = 0.45359 किलोग्राम
1 किलोग्राम = 1000 ग्राम = 2.205 पौंड
1 ग्राम = 10 डेसीग्राम = 100 सेंटीग्राम
= 1000 मिलीग्राम
1 ग्राम = 6.022×10^{23} परमाणु द्रव्यमान मात्रक
1 परमाणु द्रव्यमान = 1.6606×10^{-24} ग्राम
1 मीट्रिक टन = 1000 किलोग्राम
= 2205 पौंड

आयतन का सामान्य मात्रक

1 क्वाट्र्ज़ = 0.9463 लिटर

1 लिटर = 1.056 क्वाट्र्ज़

1 लिटर = 1 घन डेसीमीटर = 1000 घन सेंटीमीटर = 0.001 घनमीटर
1 मिलीलिटर = 1 घन सेंटीमीटर = 0.001 लिटर
= 1.056×10^{-3} क्वाट्र्ज़
1 घनफुट = 28.316 लिटर = 29.902 क्वाट्र्ज़
= 7.475 गैलन

ऊर्जा का सामान्य मात्रक

1 जूल = 1×10^7 ergs

1 ऊष्म रासायनिक केलोरी**
= 4.184 जूल
= 4.184×10^7 ergs
= 4.129×10^{-2} लिटर वायुमंडल
= 2.612×10^{19} इलेक्ट्रॉन वोल्ट
1 ergs = 1×10^{-7} जूल = 2.3901×10^{-8} केलोरी
1 इलेक्ट्रॉन वोल्ट = 1.6022×10^{-19} जूल
= 1.6022×10^{-12} erg
= 96.487 kJ/mol†

1 लिटर-वायुमंडल = 24.217 केलोरी
= 101.32 जूल
= 1.0132×10^9 ergs
1 ब्रिटिश ऊष्मा का मात्रक = 1055.06 जूल
= 1.05506×10^{10} ergs
= 252.2 केलोरी

लंबाई का सामान्य मात्रक

1 ईंच = 2.54 सेंटीमीटर (सटिक)

1 मील = 5280 feet = 1.609 किलोमीटर
1 गज = 36 inches = 0.9144 मीटर
1 मीटर = 100 centimetres = 39.37 इंच
= 3.281 फीट
= 1.094 गज
1 किलोमीटर = 1000 मीटर = 1094 गज
= 0.6215 मील
1 एंगस्ट्रॉम = 1.0×10^{-8} सेंटीमीटर
= 0.10 नैनोमीटर
= 1.0×10^{-10} मीटर
= 3.937×10^{-9} इंच

बल* और दाब के सामान्य मात्रक*

1 वायुमंडल = 760 मिलीमीटर मरकरी का
= 1.013×10^5 पास्कल
= 14.70 पौंड प्रति वर्गइंच
1 बार = 10^5 पास्कल
1 टार = 1 मिलीमीटर मरकरी का
1 पास्कल = 1 kg/ms^2 = 1 N/m^2

ताप SI आधारित मात्रक केल्विन (K)

K = -273.15˚C
K = ˚C + 273.15
˚F = 1.8(˚C) + 32

$$°C = \frac{°F - 32}{1.8}$$

* बल: 1 न्यूटन (N) = 1 kg m/s^2, 1 न्यूटन वह बल है, जो एक सेकंड लगाने पर 1 किलोग्राम द्रव्यमान को 1 मीटर प्रति सेकंड का वेग प्रदान करता है।

** ऊष्मा की वह मात्रा, जो 1 ग्राम जल का ताप 14.5^0C से 15.5^0C तक बढ़ाने के लिए आवश्यक होती है।

† ध्यान रहे कि अन्य मात्रक प्रतिकण हैं, जिन्हें 6.022×10^{23} से गुणा करना होगा, ताकि सही-सही तुलना हो सके।

not to be republished © NCERT

परिशिष्ट VI

298 K पर ऊष्मागतिकीय आँकड़े

अकार्बनिक पदार्थ

पदार्थ	संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	गिब्स संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	एंट्रॉपी,* $S^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
ऐलुमिनियम			
Al(s)	0	0	28.33
Al^{3+}(aq)	– 524.7	–481.2	–321.7
Al_2O_3(s)	–1675.7	–1582.3	50.92
$Al(OH)_3$(s)	–1276	—	—
$AlCl_3$(s)	–704.2	–628.8	110.67
ऐन्टिमनी			
SbH_3(g)	145.11	147.75	232.78
$SbCl_3$(g)	–313.8	–301.2	337.80
$SbCl_5$(g)	–394.34	–334.29	401.94
आर्सेनिक			
As(s), gray	0	0	35.1
As_2S_3(s)	–169.0	–168.6	163.6
AsO_4^{3-}(aq)	–888.14	–648.41	–162.8
बेरियम			
Ba(s)	0	0	62.8
Ba^{2+}(aq)	–537.64	–560.77	9.6
BaO(s)	–553.5	–525.1	70.42
$BaCO_3$(s)	–1216.3	–1137.6	112.1
$BaCO_3$(aq)	–1214.78	–1088.59	–47.3
बोरान			
B(s)	0	0	5.86
B_2O_3(s)	–1272.8	–1193.7	53.97
BF_3(g)	–1137.0	–1120.3	254.12
ब्रोमीन			
Br_2(l)	0	0	152.23
Br_2(g)	30.91	3.11	245.46
Br(g)	111.88	82.40	175.02
Br^-(aq)	–121.55	–103.96	82.4
HBr(g)	–36.40	–53.45	198.70
BrF_3(g)	–255.60	–229.43	292.53
कैल्सियम			
Ca(s)	0	0	41.42
Ca(g)	178.2	144.3	154.88
Ca^{2+}(aq)	–542.83	–553.58	–53.1

(जारी)

© NCERT not to be republished

पदार्थ	संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$ / (kJ mol^{-1})	गिब्स संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^\ominus$ / (kJ mol^{-1})	एंट्रॉपी,* $S^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
कैल्सियम			
$CaO(s)$	–635.09	–604.03	39.75
$Ca(OH)_2(s)$	–986.09	–898.49	83.39
$Ca(OH)_2(aq)$	–1002.82	–868.07	–74.5
$CaCO_3(s)$, केल्साइट	–1206.92	–1128.8	92.9
$CaCO_3(s)$, आर्गोनाइट	–1207.1	–1127.8	88.7
$CaCO_3(aq)$	–1219.97	–1081.39	–110.0
$CaF_2(s)$	–1219.6	–1167.3	68.87
$CaF_2(aq)$	–1208.09	–1111.15	–80.8
$CaCl_2(s)$	–795.8	–748.1	104.6
$CaCl_2(aq)$	–877.1	–816.0	59.8
$CaBr_2(s)$	–682.8	–663.6	130
$CaC_2(s)$	–59.8	–64.9	69.96
$CaS(s)$	–482.4	–477.4	56.5
$CaSO_4(s)$	–1434.11	–1321.79	106.7
$CaSO_4(aq)$	–1452.10	–1298.10	–33.1
कार्बन**			
C(s), ग्रेफाइट	0	0	5.740
C(s), डायमंड	1.895	2.900	2.377
C(g)	716.68	671.26	158.10
CO(g)	–110.53	–137.17	197.67
$CO_2(g)$	–393.51	–394.36	213.74
$CO_3^{2-}(aq)$	–677.14	–527.81	–56.9
$CCl_4(l)$	–135.44	–65.21	216.40
$CS_2(l)$	89.70	65.27	151.34
HCN(g)	135.1	124.7	201.78
HCN(l)	108.87	124.97	112.84
सीरियम			
Ce(s)	0	0	72.0
$Ce^{3+}(aq)$	–696.2	–672.0	–205
$Ce^{4+}(aq)$	–537.2	–503.8	–301
क्लोरीन			
$Cl_2(g)$	0	0	223.07
Cl(g)	121.68	105.68	165.20
$Cl^-(aq)$	–167.16	–131.23	56.5
HCl(g)	–92.31	–95.30	186.91
HCl(aq)	–167.16	–131.23	56.5
कॉपर			
Cu(s)	0	0	33.15
$Cu^+(aq)$	71.67	49.98	40.6
$Cu^{2+}(aq)$	64.77	65.49	–99.6
$Cu_2O(aq)$	–168.6	–146.0	93.14
CuO(s)	–157.3	–129.7	42.63
$CuSO_4(s)$	–771.36	–661.8	109
$CuSO_4.5H_2O(s)$	–2279.7	–1879.7	300.4

** कार्बनिक यौगिकों के लिए अलग सारणी इसी निरंतरता में आगे दी गई है।

(जारी)

© NCERT not to be republished

पदार्थ	संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^{\ominus}$/ (kJ mol^{-1})	गिब्ज संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^{\ominus}$/ (kJ mol^{-1})	एंट्रॉपी,* $S^{\ominus}$/(J K^{-1} mol^{-1})
ड्यूटीरियम			
$D_2(g)$	0	0	144.96
$D_2O(g)$	–249.20	–234.54	198.34
$D_2O(l)$	–294.60	–243.44	75.94
फ्लुओरीन			
$F_2(g)$	0	0	202.78
$F^-(aq)$	–332.63	–278.79	–13.8
HF(g)	–271.1	–273.2	173.78
HF(aq)	–332.63	–278.79	–13.8
हाइड्रोजन (ड्यूटीरियम भी देखें)			
$H_2(g)$	0	0	130.68
H(g)	217.97	203.25	114.71
$H^+(aq)$	0	0	0
$H_2O(l)$	–285.83	–237.13	69.91
$H_2O(g)$	–241.82	–228.57	188.83
$H_2O_2(l)$	–187.78	–120.35	109.6
$H_2O_2(aq)$	–191.17	–134.03	143.9
आयोडीन			
$I_2(s)$	0	0	116.14
$I_2(g)$	62.44	19.33	260.69
$I^-(aq)$	–55.19	–51.57	111.3
HI(g)	26.48	1.70	206.59
आयरन			
Fe(s)	0	0	27.28
$Fe^{2+}(aq)$	–89.1	–78.90	–137.7
$Fe^{3+}(aq)$	–48.5	–4.7	–315.9
$Fe_3O_4(s)$, मेग्नेटाइट	–1118.4	–1015.4	146.4
$Fe_2O_3(s)$, हीमेटाइट	–824.2	–742.2	87.40
FeS(s,α)	–100.0	–100.4	60.29
FeS(aq)	—	6.9	—
$FeS_2(s)$	–178.2	–166.9	52.93
लेड			
Pb(s)	0	0	64.81
$Pb^{2+}(aq)$	–1.7	–24.43	10.5
$PbO_2(s)$	–277.4	–217.33	68.6
$PbSO_4(s)$	–919.94	–813.14	148.57
$PbBr_2(s)$	–278.7	–261.92	161.5
$PbBr_2(aq)$	–244.8	–232.34	175.3
मैग्नीशियम			
Mg(s)	0	0	32.68
Mg(g)	147.70	113.10	148.65
$Mg^{2+}(aq)$	–466.85	–454.8	–138.1
MgO(s)	–601.70	–569.43	26.94
$MgCO_3(s)$	–1095.8	–1012.1	65.7
$MgBr_2(s)$	–524.3	–503.8	117.2

© NCERT not to be republished

पदार्थ	संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	गिब्ज संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	एंट्रॉपी,* $S^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
मर्क्यूरी			
Hg(1)	0	0	76.02
Hg(g)	61.32	31.82	174.96
HgO(s)	–90.83	–58.54	70.29
Hg_2Cl_2(s)	–265.22	–210.75	192.5
नाइट्रोजन			
N_2(g)	0	0	191.61
NO(g)	90.25	86.55	210.76
N_2O(g)	82.05	104.20	219.85
NO_2(g)	33.18	51.31	240.06
N_2O_4(g)	9.16	97.89	304.29
HNO_3(1)	–174.10	–80.71	155.60
HNO_3(aq)	–207.36	–111.25	146.4
NO_3^- (aq)	–205.0	–108.74	146.4
NH_3(g)	–46.11	–16.45	192.45
NH_3(aq)	–80.29	–26.50	111.3
NH_4^+ (aq)	–132.51	–79.31	113.4
NH_2OH(s)	–114.2	—	—
HN_3(g)	294.1	328.1	238.97
N_2H_4(1)	50.63	149.34	121.21
NH_4NO_3(s)	–365.56	–183.87	151.08
NH_4Cl(s)	–314.43	–202.87	94.6
NH_4ClO_4(s)	–295.31	–88.75	186.2
ऑक्सीजन			
O_2(g)	0	0	205.14
O_3(g)	142.7	163.2	238.93
OH^-(aq)	–229.99	–157.24	–10.75
फॉस्फोरस			
P(s), white	0	0	41.09
P_4(g)	58.91	24.44	279.98
PH_3(g)	5.4	13.4	210.23
P_4O_{10}(s)	–2984.0	–2697.0	228.86
H_3PO_3(aq)	–964.8	—	—
H_3PO_4(1)	–1266.9	—	—
H_3PO_4(aq)	–1277.4	–1018.7	—
PCl_3(1)	–319.7	–272.3	217.18
PCl_3(g)	–287.0	–267.8	311.78
PCl_5(g)	–374.9	–305.0	364.6
पोटैशियम			
K(s)	0	0	64.18
K(g)	89.24	60.59	160.34
K^+(aq)	–252.38	–283.27	102.5
KOH(s)	–424.76	–379.08	78.9
KOH(aq)	–482.37	–440.50	91.6
KF(s)	–567.27	–537.75	66.57

(जारी)

© NCERT not to be republished

पदार्थ	संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	गिब्ज संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	एंट्रॉपी,* $S^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
पोटैशियम			
KCl(s)	–436.75	–409.14	82.59
KBr(s)	–393.80	–380.66	95.90
KI(s)	–327.90	–324.89	106.32
$KClO_3$(s)	–397.73	–296.25	143.1
$KClO_4$(s)	–432.75	–303.09	151.0
K_2S(s)	–380.7	–364.0	105
K_2S(aq)	–471.5	–480.7	190.4
सिलिकन			
Si(s)	0	0	18.83
SiO_2(s,α)	–910.94	–856.64	41.84
सिल्वर			
Ag(s)	0	0	42.55
Ag^+(aq)	105.58	77.11	72.68
Ag_2O(s)	–31.05	–11.20	121.3
AgBr(s)	–100.37	–96.90	107.1
AgBr(aq)	–15.98	–26.86	155.2
AgCl(s)	–127.07	–109.79	96.2
AgCl(aq)	–61.58	–54.12	129.3
AgI(s)	–61.84	–66.19	115.5
AgI(aq)	50.38	25.52	184.1
$AgNO_3$(s)	–124.39	–33.41	140.92
सोडियम			
Na(s)	0	0	51.21
Na(g)	107.32	76.76	153.71
Na^+(aq)	–240.12	–261.91	59.0
NaOH(s)	–425.61	–379.49	64.46
NaOH(aq)	–470.11	–419.15	48.1
NaCl(s)	–411.15	–384.14	72.13
NaCl(aq)	–407.3	–393.1	115.5
NaBr(s)	–361.06	–348.98	86.82
NaI(s)	–287.78	–286.06	98.53
$NaHCO_3$(s)	–947.7	–851.9	102.1
Na_2CO_3(s)	–1130.9	–1047.7	136.0
सल्फर			
S(s), रॉम्बिक	0	0	31.80
S(s), मोनोक्लिनिक	0.33	0.1	32.6
S^{2-}(aq)	33.1	85.8	–14.6
SO_2(g)	–296.83	–300.19	248.22
SO_3(g)	–395.72	–371.06	256.76
H_2SO_4(l)	–813.99	–690.00	156.90
H_2SO_4(aq)	–909.27	–744.53	20.1
SO_4^{2-}(aq)	–909.27	–744.53	20.1
H_2S(g)	–20.63	–33.56	205.79
H_2S(aq)	–39.7	–27.83	121
SF_6(g)	–1209	–1105.3	291.82

(जारी)

© NCERT not to be republished

पदार्थ	संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	गिब्ज संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	एंट्रॉपी,* $S^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
टिन			
Sn(s), सफेद	0	0	51.55
Sn(s), धूसर	–2.09	0.13	44.14
SnO(s)	–285.8	–256.9	56.5
SnO_2(s)	–580.7	–519.6	52.3
जिंक			
Zn(s)	0	0	41.63
Zn^{2+}(aq)	–153.89	–147.06	–112.1
ZnO(s)	–348.28	–318.30	43.64
Zn(g)	+130.73	+95.14	160.93

*व्यक्तिगत आयनों के लिए उनके विलयनों में एंट्रॉपी का मान जल में H^+ के लिए शून्य मानकर निर्धारित किया जाता है और तब समस्त आयनों की एंट्रॉपी इसके सापेक्ष परिभाषित की जाती है। इसलिए ऋणात्मक एंट्रॉपी वह है, जो जल में H^+ की अपेक्षा कम मान की है।

कार्बनिक यौगिक

पदार्थ	दहन एंथैल्पी, $\Delta_c H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	गिब्ज संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	एंट्रॉपी, $S^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
हाइड्रोकार्बन				
CH_4(g), मेथेन	–890	–74.81	–50.72	186.26
C_2H_2(g), एथाइन (एसीटलीन)	–1300	226.73	209.20	200.94
C_2H_4(g), एथीन (एथाईलीन)	–1411	52.26	68.15	219.56
C_2H_6(g), एथेन	–1560	–84.68	–32.82	229.60
C_3H_6(g), प्रोपीन (प्रोपाइलीन)	–2058	20.42	62.78	266.6
C_3H_6(g), साइक्लोप्रोपेन	–2091	53.30	104.45	237.4
C_3H_8(g), प्रोपेन	–2220	–103.85	–23.49	270.2
C_4H_{10}(g), ब्यूटेन	–2878	–126.15	–17.03	310.1
C_5H_{12}(g), पेन्टेन	–3537	–146.44	–8.20	349
C_6H_6(l), बेन्जीन	–3268	49.0	124.3	173.3
C_6H_6(g)	–3302	—	—	—
C_7H_8(l), टॉलूईन	–3910	12.0	113.8	221.0
C_7H_8(g)	–3953	—	—	—
C_6H_{12}(l), साइक्लोहेक्सेन	–3920	–156.4	26.7	204.4
C_6H_{12}(g),	–3953	—	—	—
C_8H_{18}(l), ऑक्टेन	–5471	–249.9	6.4	358
ऐल्कोहॉल और फिनोल				
CH_3OH(l), मेथेनॉल	–726	–238.86	–166.27	126.8
CH_3OH(g)	–764	–200.66	–161.96	239.81
C_2H_5OH(l), एथेनॉल	–1368	–277.69	–174.78	160.7
C_2H_5OH(g)	–1409	–235.10	–168.49	282.70
C_6H_5OH(s), फ़ीनॉल	–3054	–164.6	–50.42	144.0

(जारी)

© NCERT not to be republished

पदार्थ	दहन एंथैल्पी, $\Delta_c H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	गिब्ज संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	एंट्रॉपी, $S^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
कार्बोक्सिलिक अम्ल				
HCOOH(l), फॉर्मिक अम्ल	–255	–424.72	–361.35	128.95
CH_3COOH(l), ऐसीटिक अम्ल	–875	–484.5	–389.9	159.8
CH_3COOH (aq)	—	–485.76	–396.64	86.6
$(COOH)_2$(s), ऑक्सेलिक अम्ल	–254	–827.2	–697.9	120
C_6H_5COOH(s), बेन्ज़ोइक अम्ल	–3227	–385.1	–245.3	167.6
ऐल्डीहाइड और कीटोन				
HCHO(g), मेथेनैल (formaldehyde)	–571	–108.57	–102.53	218.77
CH_3CHO(l), एथेनैल (ऐसीटेल्डीहाइड)	–1166	–192.30	–128.12	160.2
CH_3CHO(g)	–1192	–166.19	–128.86	250.3
CH_3COCH_3(l), प्रोपेनोन (ऐसीटोन)	–1790	–248.1	–155.4	200
शर्करा				
$C_6H_{12}O_6$(s), ग्लूकोस	–2808	–1268	–910	212
$C_6H_{12}O_6$(aq)	—	—	–917	—
$C_6H_{12}O_6$(s), फ्रक्टोज़	–2810	–1266	—	—
$C_{12}H_{22}O_{11}$(s), सूक्रोस	–5645	–2222	–1545	360
नाइट्रोजन यौगिक				
$CO(NH_2)_2$(s), यूरिया	–632	–333.51	–197.33	104.60
$C_6H_5NH_2$(l), ऐनिलीन	–3393	31.6	149.1	191.3
NH_2CH_2COOH(s), ग्लाइसीन	–969	–532.9	–373.4	103.51
CH_3NH_2(g), मेथिलऐमीन	–1085	–22.97	32.16	243.41

© NCERT not to be republished

परिशिष्ट VII

वैद्युत् रासायनिक क्रम में 298 K पर मानक विभव

अपचयन अर्ध अभिक्रिया	$E^{\ominus}$/V
$H_4XeO_6 + 2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow XeO_3 + 3H_2O$	+3.0
$F_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2F–$	+2.87
$O_3 + 2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow O_2 + H_2O$	+2.07
$S_2O_8^{2-} + 2e^{-} \longrightarrow 2SO_4^{2-}$	+2.05
$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag^{+}$	+1.98
$Co^{3+} + e^{-} \longrightarrow Co^{2+}$	+1.81
$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow 2H_2O$	+1.78
$Au^{+} + e^{-} \longrightarrow Au$	+1.69
$Pb^{4+} + 2e^{-} \longrightarrow Pb^{2+}$	+1.67
$2HClO + 2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1.63
$Ce^{4+} + e^{-} \longrightarrow Ce^{3+}$	+1.61
$2HBrO + 2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1.60
$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$Mn^{3+} + e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}$	+1.51
$Au^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Au$	+1.40
$Cl_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2Cl^{-}$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$O_3 + H_2O + 2e^{-} \longrightarrow O_2 + 2OH^{-}$	+1.24
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \longrightarrow 2H_2O$	+1.23
$ClO_4^{-} + 2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow ClO_3^{-} + 2H_2O$	+1.23
$MnO_2 + 4H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23
$Pt^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Pt$	+1.20
$Br_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2Br^{-}$	+1.09
$Pu^{4+} + e^{-} \longrightarrow Pu^{3+}$	+0.97
$NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} \longrightarrow NO + 2H_2O$	+0.96
$2Hg^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Hg_2^{2+}$	+0.92
$ClO^{-} + H_2O + 2e^{-} \longrightarrow Cl^{-} + 2OH^{-}$	+0.89
$Hg^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Hg$	+0.86
$NO_3^{-} + 2H^{+} + e^{-} \longrightarrow NO_2 + H_2O$	+0.80
$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$	+0.80
$Hg_2^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow 2Hg$	+0.79
$Fe^{3+} + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+}$	+0.77
$BrO^{-} + H_2O + 2e^{-} \longrightarrow Br^{-} + 2OH^{-}$	+0.76
$Hg_2SO_4 + 2e^{-} \longrightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0.62
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^{-} \longrightarrow MnO_2 + 4OH^{-}$	+0.60
$MnO_4^{-} + e^{-} \longrightarrow MnO_4^{2-}$	+0.56
$I_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2I^{-}$	+0.54
$I_3^{-} + 2e^{-} \longrightarrow 3I^{-}$	+0.53
$Cu^{+} + e^{-} \longrightarrow Cu$	+0.52
$NiOOH + H_2O + e^{-} \longrightarrow Ni(OH)_2 + OH^{-}$	+0.49
$Ag_2CrO_4 + 2e^{-} \longrightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0.45
$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \longrightarrow 4OH^{-}$	+0.40
$ClO_4^{-} + H_2O + 2e^{-} \longrightarrow ClO_3^{-} + 2OH^{-}$	+0.36
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^{-} \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0.36
$Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$	+0.34
$Hg_2Cl_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2Hg + 2Cl^{-}$	+0.27
$AgCl + e^{-} \longrightarrow Ag + Cl^{-}$	+0.27
$Bi^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Bi$	+0.20
$SO_4^{2-} + 4H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0.17
$Cu^{2+} + e^{-} \longrightarrow Cu^{+}$	+0.16
$Sn^{4+} + 2e^{-} \longrightarrow Sn^{2+}$	+0.15
$AgBr + e^{-} \longrightarrow Ag + Br^{-}$	+0.07
$Ti^{4+} + e^{-} \longrightarrow Ti^{3+}$	0.00
$2H^{+} + 2e– \longrightarrow H_2$	0.0 by परिभाषानुसार
$Fe^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Fe$	–0.04
$O_2 + H_2O + 2e^{-} \longrightarrow HO_2^{-} + OH^{-}$	–0.08
$Pb^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Pb$	–0.13
$In^{+} + e^{-} \longrightarrow In$	–0.14
$Sn^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Sn$	–0.14
$AgI + e^{-} \longrightarrow Ag + I^{-}$	–0.15
$Ni^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Ni$	–0.23
$V^{3+} + e^{-} \longrightarrow V^{2+}$	–0.26
$Co^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Co$	–0.28
$In^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow In$	–0.34
$Tl^{+} + e^{-} \longrightarrow Tl$	–0.34
$PbSO_4 + 2e^{-} \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$	–0.36
$Ti^{3+} + e^{-} \longrightarrow Ti^{2+}$	–0.37
$Cd^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cd$	–0.40
$In^{2+} + e^{-} \longrightarrow In^{+}$	–0.40
$Cr^{3+} + e^{-} \longrightarrow Cr^{2+}$	–0.41
$Fe^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Fe$	–0.44
$In^{3+} + 2e^{-} \longrightarrow In^{+}$	–0.44
$S + 2e^{-} \longrightarrow S^{2-}$	–0.48
$In^{3+} + e^{-} \longrightarrow In^{2+}$	–0.49
$U^{4+} + e^{-} \longrightarrow U^{3+}$	–0.61
$Cr^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Cr$	–0.74
$Zn^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Zn$	–0.76

(जारी)

© NCERT not to be republished

अपचयन अर्ध अभिक्रिया	$E^{\ominus}$/V	अपचयन अर्ध अभिक्रिया	$E^{\ominus}$/V
$Cd(OH)_2 + 2e^- \longrightarrow Cd + 2OH^-$	–0.81	$La^{3+} + 3e^- \longrightarrow La$	–2.52
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	–0.83	$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	–2.71
$Cr^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cr$	–0.91	$Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca$	–2.87
$Mn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mn$	–1.18	$Sr^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sr$	–2.89
$V^{2+} + 2e^- \longrightarrow V$	–1.19	$Ba^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ba$	–2.91
$Ti^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ti$	–1.63	$Ra^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ra$	–2.92
$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	–1.66	$Cs^+ + e^- \longrightarrow Cs$	–2.92
$U^{3+} + 3e^- \longrightarrow U$	–1.79	$Rb^+ + e^- \longrightarrow Rb$	–2.93
$Sc^{3+} + 3e^- \longrightarrow Sc$	–2.09	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	–2.93
$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	–2.36	$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	–3.05
$Ce^{3+} + 3e^- \longrightarrow Ce$	–2.48		

© NCERT not to be republished

परिशिष्ट VIII

लघुगणक

सारणी I

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170						5	9	13	17	21	26	30	34	38
						0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	16	20	24	28	32	36
11	0414	0453	0492	0531	0569						4	8	12	16	20	23	27	31	35
						0607	0645	0682	0719	0755	4	7	11	15	18	22	26	29	33
12	0792	0828	0864	0899	0934						3	7	11	14	18	21	25	28	32
						0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	20	24	27	31
13	1139	1173	1206	1239	1271						3	6	10	13	16	19	23	26	29
						1303	1335	1367	1399	1430	3	7	10	13	16	19	22	25	29
14	1461	1492	1523	1553	1584						3	6	9	12	15	19	22	25	28
						1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	14	17	20	23	26
15	1761	1790	1818	1847	1875						3	6	9	11	14	17	20	23	26
						1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	19	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148						3	6	8	11	14	16	19	22	24
						2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	10	13	16	18	21	23
17	2304	2330	2355	2380	2405						3	5	8	10	13	15	18	20	23
						2430	2455	2480	2504	2529	3	5	8	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648						2	5	7	9	12	14	17	19	21
						2672	2695	2718	2742	2765	2	4	7	9	11	14	16	18	21
19	2788	2810	2833	2856	2878						2	4	7	9	11	13	16	18	20
						2900	2923	2945	2967	2989	2	4	6	8	11	13	15	17	19
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6471	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8

© NCERT not to be republished

लघुगणक

सारणी I (क्रमशः)

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7768	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9997	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

© NCERT not to be republished

प्रतिलघुगणक

सारणी II

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	3	4	5	6	6
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	3	4	5	6	6

© NCERT
not to be republished

प्रतिलघुगणक

सारणी II (क्रमशः)

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
.60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	42S6	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
.69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
.80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
.81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
.85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
.88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
.90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
.92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
.97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

© NCERT not to be republished

उत्तरमाला
कुछ चुने हुए प्रश्नों के उत्तर

एकक 1

1.17 ~ 15×10^{-4} g , 1.25×10^{-4} *m*

1.18 (i) 4.8×10^{-3} (ii) 2.34×10^{5}
(iii) 8.008×10^{3} (iv) 5.000×10^{2}
(v) 6.0012

1.19 (i) 2 (ii) 3
(iii) 4 (iv) 3
(v) 4 (vi) 5

1.20 (i) 34.2 (ii) 10.4
(iii) 0.0460 (iv) 2810

1.21 (क) गुणित अनुपात का नियम
(ख) (i) (10^{6} mm, 10^{15} pm)
(ii) (10^{-6} kg, 10^{6} ng)
(iii) (10^{-3} L, 10^{-3} dm^{3})

1.22 6.00×10^{-1} m =0.600 m

1.23 (i) B सीमांत है। (ii) A सीमांत है।
(iii) कोई नहीं (iv) B सीमांत है।
(v) A सीमांत है।

1.24 (i) 2.43×10^{3} g (ii) हाँ
(iii) हाइड्रोजन अभिक्रिया नहीं करेगी; 5.72×10^{2}g

1.26 दस आयतन

1.27 (i) 2.87×10^{-11}m
(ii) 1.515×10^{-11} m
(iii) 2.5365×10^{-2}kg

1.30 1.99265×10^{-23}g

1.31 (i) 3 (ii) 4
(iii) 4

1.32 39.948 g mol^{-1}

1.33 (i) 3.131×10^{25} परमाणु (ii) 13 परमाणु
(iii) 7.8286×10^{24} परमाणु

1.34 मूलानुपाती सूत्र CH, मोलर द्रव्यमान 26.0 g mol^{-1}, अणु सूत्र C_2H_2

1.35 0.94 g $CaCO_3$

1.36 8.40 g HCl

एकक 2

2.1 (i) 1.099×10^{27} इलेक्ट्रॉन
(ii) 5.48×10^{-7} kg, 9.65×10^{4}C

2.2 (i) 6.022×10^{24} इलेक्ट्रॉन
(ii) (क) 2.4088×10^{21} न्यूट्रान
(ख) 4.0347×10^{-6} kg
(iii) (क) 1.2044×10^{22} प्रोटॉन
(ख) 2.015×10^{-5} kg

2.3 7,6: 8,8: 12,12: 30,26: 50, 38

2.4 (i) Cl (ii) U
(iii) Be

2.5 5.17×10^{14} s^{-1}, $1.72 \times 10^{6}$$m^{-1}$

2.6 (i) 1.988×10^{-18} J
(ii) 3.98×10^{-15} J

2.7 6.0×10^{-2} m, 5.0×10^{9} s^{-1} एवं 16.66 m^{-1}

2.8 2.012×10^{16} फोटॉन

2.9 (i) 4.97×10^{-19} J (3.10 eV);
(ii) 0.97 eV (iii) 5.84×10^{5} m s^{-1}

2.10 494 kJ mol^{-1}

2.11 $7.18 \times 10^{19}$$s^{-1}$

2.12 $4.41 \times 10^{14}$$s^{-1}$, 2.91×10^{-19}J

2.13 486 nm

2.14 8.72×10^{-20}J

2.15 15 उत्सर्जन रेखाएं

2.16 (i) 8.72×10^{-20}J (ii) 1.3225 nm

2.17 1.523×10^{6} m^{-1}

2.18 2.08×10^{-11} ergs, 950 Å

2.19 3647Å

2.20 3.55×10^{-11}m

2.21 8967Å

2.22 Na^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}; Ar, S^{2-} एवं K^{+}

2.23 (i) (क) $1s^2$ (ख) $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$;
(ग) $1s^22s^22p^6$ (घ) $1s^22s^22p^6$

2.24 n = 5

© NCERT not to be republished

2.25 $n = 3; l = 2; m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ (कोई एक मान)

2.26 (i) 29 प्रोटॉन

2.27 1, 2, 15

2.28 (i)

l	m_l
0	0
1	$-1, 0, +1$
2	$-2, -1, 0, +1, +2$

(ii) $l = 2; m_l = -2, -1, 0, +1, +2$

(iii) $2s$, $2p$

2.29 (क) $1s$, (ख) $3p$, (ग) $4d$ तथा (घ) $4f$

2.30 (क), (ग) तथा (ङ) संभव नहीं है।

2.31 (क) 16 इलेक्ट्रॉन (ख) 2 इलेक्ट्रॉन

2.33 $n = 2$ से $n = 1$

2.34 8.72×10^{-18}J प्रति परमाणु

2.35 1.33×10^{9}

2.36 0.06 nm

2.37 (क) 1.3×10^{2} pm (ख) 6.15×10^{7} pm

2.38 1560

2.39 8

2.40 हलके परमाणु के छोटे नाभिक होने के कारण अधिक α कण पार होते हैं, तथा हलके नाभिक पर कम धनावेश होने के कारण कम α कण विक्षेपित होते हैं।

2.41 किसी दिए गए तत्त्व के समस्थानिकों में प्रोटॉन की संख्या समान तथा समान परमाणु क्रमांक के लिए द्रव्यमान संख्या भिन्न हो सकती है।

2.42 $^{81}_{35}Br$

2.43 $^{37}_{17}Cl^{-1}$

2.44 $^{56}_{26}Fe^{3+}$

2.45 कॉस्मिक किरणें > X–किरणें > त्रणमणि (amber) रंग > माइक्रोतरंग > एफ.एम.

2.46 3.3×10^{6} J

2.47 (क) 4.87×10^{14} s^{-1} (ख) 9.0×10^{9} m

(ग) 32.27×10^{-20} J (घ) 6.2×10^{18}

2.48 10

2.49 8.28×10^{-10} J

2.50 3.45×10^{-22} J

2.51 (क) देहली तरंग दैर्ध्य 652.46 nm

(ख) विकिरण की देहली आवृत्ति 4.598×10^{14} s^{-1}

(ग) निकले हुए फ़ोटोइलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा 9.29×10^{-20}J, .फोटोइलेक्ट्रॉन का वेग 4.516×10^{5} ms^{-1}

2.52 530.9 nm

2.53 4.48 eV

2.54 7.6×10^{3} eV

2.55 अवरक्त, 5

2.56 434 nm

2.57 455 pm

2.58 494.5 ms^{-1}

2.59 332 pm

2.60 1.516×10^{-38} m

2.61 परिभाषित नहीं किया जा सकता क्योंकि सही मान अनिश्चितता से कम है।

2.62 (v) < (ii) = (iv) < (vi) = (iii) < (i)

2.63 $4p$

2.64 (i) $2s$ (ii) $4d$

(iii) $3p$

2.65 Si

2.66 (क) 3 (ख) 2

(ग) 6 (घ) 4

(ङ) zero

2.67 16

एकक 5

5.1 2.5 bar

5.2 0.8 bar

5.4 70 g/mol

5.5 $M_B = 4M_A$

5.6 203.2 mL

5.7 8.314×10^{4} Pa

5.8 1.8 bar

5.9 $3g/dm^{3}$

5.10 1249.8 g mol^{-1}

5.11 3/5

5.12 50 K

5.13 4.2154×10^{23} इलेक्ट्रॉन

5.14 1.90956×10^{6} वर्ष

5.15 56.025 bar

5.16 3811.1 kg

5.17 5.05 L

5.18 40 g mol^{-1}

5.19 0.8 bar

© NCERT not to be republished

एकक 6

6.1 (ii)
6.2 (iii)
6.3 (ii)
6.4 (iii)
6.5 (i)
6.6 (iv)
6.7 q = + 701 J
w = – 394 J, क्योंकि निकाय द्वारा कार्य किया गया है।
ΔU = 307 J
6.8 – 743.939 kJ
6.9 1.067 kJ
6.10 $\Delta H = -7.151$ kJ mol^{-1}
6.11 – 314.8 kJ
6.12 $\Delta_r H = -778$ kJ
6.13 – 46.2 kJ mol^{-1}
6.14 – 239 kJ mol^{-1}
6.15 326 kJ mol^{-1}
6.16 $\Delta S > 0$
6.17 2000 K
6.18 ΔH ऋणात्मक है (आबंध ऊर्जा मुक्त होती है।) तथा ΔH ऋणात्मक है। (अणुओं में परमाणुओं की तुलना में कम अव्यवस्था होती है।)
6.19 0.164 kJ, अभिक्रिया स्वत: प्रवर्तित नहीं है।
6.20 –5.744 kJ mol^{-1}
6.21 NO(g) अस्थायी है, किंतु NO_2(g) बनेगा
6.22 q_{surr} = + 286 kJ mol^{-1}
ΔS_{surr} = 959.73 J K^{-1}

एकक 7

7.2 12.229
7.3 2.67×10^4
7.5 (i) 4.33×10^{-4} (ii) 1.90
7.6 1.59×10^{-15}
7.8 $[N_2]$ = 0.0482 $molL^{-1}$, $[O_2]$ = 0.0933 $molL^{-1}$, $[N_2O] = 6.6 \times 10^{-21}$ $molL^{-1}$
7.9 NO के 0.0352 mol तथा Br_2 के 0.0178 mol
7.10 7.47×10^{11} M^{-1}
7.11 4.0
7.12 $Q_c = 2.397 \times 10^3$. नहीं, अभिक्रिया साम्यावस्था पर नहीं है।
7.14 0.44
7.15 H_2 तथा I_2 प्रत्येक का 0.068 mol L^{-1}
7.16 $[I_2] = [Cl_2]$ = 0.167 M, [ICl] = 0.446 M
7.17 $[C_2H_6]_{eq}$ = 3.62 atm
7.18 (i) $[CH_3COOC_2H_5][H_2O]$ / $[CH_3COOH][C_2H_5OH]$
(ii) 3.92 (iii) Q_c का मान K_c से कम है, अत: साम्यावस्था नहीं स्थापित होगी।
7.19 दोनों के लिए 0.02$molL^{-1}$
7.20 $[P_{CO}]$ = 1.739atm, $[P_{CO2}]$ = 0.461atm.
7.21 नहीं, अभिक्रिया द्वारा अधिक उत्पाद बनेंगे।
7.22 3×10^{-4} $molL^{-1}$
7.23 0.149
7.24 (क) – 35.0kJ, (ख) 1.365×10^6
7.27 $[p_{H_2}]_{eq} = [pBr_2]_{eq} = 2.5 \times 10^{-2}$bar, $[P_{HBr}]$ = 10.0 bar
7.30 (ख) 120.48
7.31 $[H_2]_{eq}$ = 0.96 bar
7.33 2.86×10^{-28} M
7.34 5.85×10^{-2}
7.35 NO_2^-, HCN, ClO_4, HF, H_2O, HCO_3^-, HS^-
7.36 BF_3, H^+, NH_4^+
7.37 F^-, HSO_4^-, CO_3^{2-}
7.38 NH_3, NH_4^+, HCOOH
7.41 2.42
7.42 1.7×10^{-4}M
7.43 $F^- = 1.5 \times 10^{-11}$, $HCOO^- = 5.6 \times 10^{-11}$, $CN^- = 2.08 \text{ x } 10^{-6}$
7.44 [फीनॉलेट आयन]= 2.2×10^{-6}, $\propto = 4.47 \times 10^{-5}$, सोडियम फीनॉलेट विलयन में $\propto = 10^{-8}$
7.45 $[HS^-] = 9.54 \times 10^{-5}$, in 0.1M HCl $[HS^-] = 9.1 \times 10^{-8}$M, $[S^{2-}] = 1.2 \times 10^{-13}$M, in 0.1M HCl $[S^{2-}] = 1.09 \times 10^{-19}$M
7.46 $[Ac^-]$= 0.00093, pH= 3.03
7.47 $[A^-] = 7.08 \text{ x} 10^{-5}$M, $K_a = 5.08 \times 10^{-7}$, pK_a= 6.29
7.48 (क) 2.52 (ख) 11.70 (ग) 2.70 (घ) 11.30
7.49 (क) 11.65 (ख) 12.21 (ग) 12.57 (घ) 1.87
7.50 pH = 1.88, pK_a = 2.70
7.51 $K_b = 1.6 \times 10^{-6}$, pK_b = 5.8

© NCERT not to be republished

7.52 $\alpha = 6.53 \times 10^{-4}$, $K_a = 2.35 \times 10^{-5}$

7.53 (क) 0.0018 b) 0.00018

7.54 α = 0.0054

7.55 (क) 1.48×10^{-7}M, (ख) 0.063 (ग) 4.17×10^{-8}M (घ) 3.98×10^{-7}

7.56 (क) 1.5×10^{-7}M, (ख) 10^{-5}M, (ग) 6.31×10^{-5}M (घ) 6.31×10^{-3}M

7.57 $[K^+] = [OH^-] = 0.05M$, $[H^+] = 2.0 \times 10^{-13}M$

7.58 $[Sr^{2+}] = 0.1581M$, $[OH^-] = 0.3162M$, pH = 13.50

7.59 $\alpha = 1.63 \times 10^{-2}$, pH = 3.09. की उपस्थिति में 0.01M HCl, $\alpha = 1.32 \times 10^{-3}$

7.60 $K_a = 2.09 \times 10^{-4}$ तथा आयन की मात्रा = 0.0457

7.61 pH = 7.97. जल वियोजन की मात्रा = 2.36×10^{-5}

7.62 $K_b = 1.5 \times 10^{-9}$

7.63 NaCl, KBr विलयन उदासीन NaCN, $NaNO_2$ तथा KF विलयन क्षारीय NH_4NO_3 विलयन अम्लीय है।

7.64 (क) अम्लीय विलयन pH = 1.9 (खा) लवण विलयन की pH 7.9

7.65 pH = 6.78

7.66 (क) 12.6 (ख) 7.00 (ग) 1.3

7.67 सिल्वर क्रोमेट S= 0.65×10^{-4}M; Ag^+ की मोलरता = 1.30 x 10^{-4}M

CrO_4^{2-} की मोलरता = 0.65×10^{-4}M; बेरीयम क्रोमेट S = 1.1×10^{-5}M; Ba^{2+} तथा CrO_4^{2-} प्रत्येक की मोलरता = 1.1×10^{-5}M; फेरिक हाइड्रोक्सॉइड S = 1.39×10^{-10}M;

Fe^{3+} की मोलरता = 1.39×10^{-10}M; $[OH^-]$ की मोलरता = 4.17×10^{-10}M;

लेड क्लोराइड S = 1.59×10^{-2}M; Pb^{2+} की मोलरता = 1.59×10^{-2}M

Cl^- की मोलरता = 3.18×10^{-2}M; मरक्यूरस आयोडाइड S = 2.24×10^{-10}M;

Hg_2^{2+} की मोलरता = 2.24×10^{-10}M तथा I की मोलरता = 4.48×10^{-10}M

7.68 सिल्वर क्रोमेट अधिक विलेय है तथा मोलरता का अनुपात = 91.9

7.69 कोई अवक्षेप नहीं।

7.70 सिल्वर बेंजोएट 3.317 गुना ज्यादा विलय है।

7.71 विलयन की अधिकतमम मोलरता 2.5×10^{-9}M

7.72 2.43 लीटर पानी

7.73 केडमीयम क्लोराइड विलयन में प्रक्षेपण होगा।

© NCERT not to be republished

अनुक्रमणिका

अ

अंतरा-आण्विक बल - 137
अणु - 5
अधातु - 85
अन्योन्य क्रिया - 137
अनुनाद संरचनाएं - 109
अभिक्रिया भागफल - 202
अवपरमाण्विक कण - 29
अवस्था समीकरण - 144
अष्टक का नियम - 74
अष्टक का नियम - 102
α-कण प्रकीर्णन प्रयोग - 33

आ

आंतरिक ऊर्जा - 160
आण्विक कक्षक सिद्धांत - 125
आण्विक सूत्र - 18
आण्विक द्रव्यमान - 16
आदर्श व्यवहार से विचलन - 148
आदर्श गैस समीकरण - 144
आधुनिक आवर्त नियम - 78
आबंध एन्थैल्पी - 108, 175
आबंध ध्रुवणता - 110
आबंध कोण - 108
आबंध कोटि - 109
आबंध वियोजन ऊर्जा - 175
आबंध लंबाई - 107
आयनी त्रिज्या - 87
आयनिक साम्य - 209
आयनिक आबंध - 106
आयतन - 8
आयनन एन्थैल्पी - 87
आरहीनियस अम्ल तथा क्षारक - 210
आवरण प्रभाव - 88
आवर्त - 78
आवोगाद्रो का नियम - 14, 143
आवोगाद्रो स्थिरांक - 17

ऑक्सीकरण अवस्था - 92
ऑफबाऊ नियम - 60

इ

इलेक्ट्रॉन - 29
इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी - 90
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास - 61, 65

उ

उत्कृष्ट गैस - 84
उत्प्रेरक - 208
उपकोष - 55
उपधातु - 85
उपस्तर - 54

ऊ

ऊष्मरासायनिक समीकरण - 172
ऊष्माधारिता - 166
ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम - 161
ऊष्मागतिकी अवस्था - 160
ऊष्मीय ऊर्जा - 139

ए

एकीकृत द्रव्यमान - 15
एन्ट्रॉपी - 180
एन्थैल्पी - 174

ऐ

ऐक्टिनॉयड श्रेणी - 81

ऋ

ऋणायन - 87

औ

औसत परमाणु द्रव्यमान - 16

क

कणन एन्थैल्पी - 175
कणीय प्रकृति - 33

© NCERT not to be republished

कक्षक – 53
कक्षक अतिव्यापन – 119
कक्षा – 54
कॉसेल लूइस अवधारणा – 101
क्रांतिक दाब – 151
क्रांतिक ताप – 151
केल्विन ताप मापक्रम – 141
कैथोड किरण नलिका – 29
कैथोड किरणें – 29
कैनाल किरणें – 31
क्वथनांक – 9, 153
क्वांटम यांत्रिकी – 52

ग

गतिक साम्य – 189, 193
गलन की मोलर एन्थैल्पी – 169
गलनांक – 6
गहन गुण – 165
गिब्ज़ ऊर्जा – 182, 204
गुणित अनुपात का नियम – 14
गै-लुसैक का नियम – 14, 143
गैस नियम – 140
गैसों का द्रवीकरण – 151

च

चाल्कोजन – 84
चार्ल्स का नियम – 141

ज

जल का आयनिक गुणनफल – 213
जलीय तनाव – 145
जालक एंथैल्पी – 107, 176

ट

ट्रिटीयम – 34

ठ

ठोस-द्रव साम्यावास्था – 190, 191

ड

ड्यूटीरियम – 34
डाल्टन का परमाणु सिद्धांत – 15, 28
डाल्टन का आंशिक दाब नियम – 145
d-ब्लॉक तत्त्व – 84

त

तत्त्व – 5
ताप – 9
त्रिक का नियम – 74

थ

थॉमसन मॉडल – 32

द

दहन की मानक एंथैल्पी – 174
द्रव अवस्था – 153
द्रव-वाष्प साम्यावास्था – 190
द्रव्य – 4
द्रव्य का द्वैत व्यवहार – 48
द्रव्यमान – 8
द्रव्यमान प्रतिशत – 17
द्रव्यमान संख्या – 34
द्रव्यमान संरक्षण का नियम – 13
दिगंशी क्वांटम संख्या – 54
द्विध्रुव आघूर्ण – 111
द्विध्रुव-द्विध्रुव बल – 137
द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव बल – 138
द्वि-परमाणुक अणु – 15
दीर्घाकार आवर्त सारणी – 79

ध

धनायन – 87
धात्विक त्रिज्या – 86
धातु – 85

न

नाभिक का परिरक्षण – 59, 88
नोड – 58
नोडीय पृष्ठ – 58
निकाय – 159
न्यूक्लिओन – 34
न्यूट्रॉन – 31

© NCERT not to be republished

न्यूट्रॉन – 34

प

पचक्रण क्वांटम संख्या – 55
परमाणु – 5
परमाणु कक्षकों का रैखिक संयोग – 125
परमाणु की उत्तेजित अवस्था – 59
परमाणु की तलस्थ अवस्था – 59
परमाणु का बोर मॉडल – 36
परमाणु का रदरफोर्ड मॉडल – 33
परमाणु मॉडल – 31
परमाणु द्रव्यमान – 15
परमाणु द्रव्यमान इकाई – 15
परमाणु क्रमांक – 34
परमाण्विक कक्षक – 56
परमाण्विक स्पेक्ट्रा – 43
परमाणु त्रिज्या – 85
परिरक्षण प्रभाव – 88
परिशुद्धता – 12
परिसीमन सतह आरेख – 57
परिवेश – 152–159
पाउली अपवर्जन सिद्धांत – 61
प्लांक क्वांटम सिद्धांत – 37
प्रकीर्णन बल – 137
प्रकाश विद्युत् प्रभाव – 40
प्रतिशत संघटन – 17
प्रभावी नाभकीय आवेश – 59
प्रावस्था रूपांतरण में एंथैल्पी परिवर्तन – 169
प्रोटियम – 34
प्रोटॉन – 31
पृष्ठ तनाव – 154
p–ब्लॉक तत्त्व – 84
pH माप स्केल क्रम – 214

फ

फाजान्स का नियम – 112
फॉर्मल आवेश – 105
f–ब्लॉक तत्त्व – 84

ब

बफर विलयन – 222
बहुपरमाण्विक अणु – 15, 175
ब्रांस्टेड लॉरी अम्ल तथा क्षारक – 211
बॉयल बिंदु – 151
बॉयल नियम – 140
बोर त्रिज्या – 46

भ

भार – 8

म

मानक परिवेश ताप एवं दाब – 143
मिश्रण – 5
मुख्य क्वांटम संख्या – 53
मूलानुपाती सूत्र – 18
मेंडलीव की आवर्त सारणी – 76
मोल – 17
मोल अंश – 21
मोलर द्रव्यमान – 17
मोलरता – 22
मोललता – 22

य

यथार्थता – 12
यौगिक – 5

र

रासायनिक साम्यावस्था का नियम – 195
रिड्बर्ग स्थिरांक – 44
रेडियो ऐक्टिवता – 32
रेडियो ऐक्टिवतत्त्व – 32

ल

लंदन बल – 137
ला–शातलिए सिद्धांत – 205
लूइस प्रतीक – 101
लूइस संरचना – 103
लेन्थेनाइड श्रेणी – 81

व

वर्ग – 78
वाष्प दाब – 153

© NCERT not to be republished

वाष्पन - 153
वाष्पन की मोलर एंथैल्पी - 169
विकर्ण संबंध - 92
विद्युत् ऋणात्मकता - 91
विद्युत् चुंबकीय विकिरण - 36
विद्युत् चुंबकीय विकिरण का द्वैत व्यवहार - 41
विनिमय ऊर्जा - 64
विमीय विश्लेषण - 12
विरचन की मोलर एन्थैल्पी - 170
विलयन एन्थैल्पी - 178
विलेयता गुणनफल स्थिरांक - 224
विस्तीर्ण गुण - 165
विषमांगी मिश्रण - 5
विषमांग साम्यावस्था - 200
वैज्ञानिक संकेतन - 10

श

श्यानता - 154
श्रोडिंगर तरंग समीकरण - 52

स

संकरण - 121
संक्रमण श्रेणी - 81
संयोजकता इलेक्ट्रॉन - 62, 101
संयोजकता की आवर्तिता - 92
संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत - 113
संयोजकता आबंध सिद्धांत - 117
संयुक्त गैस नियम - 144
संयुग्मी अम्ल क्षारक युग्म - 211
सतत् स्पेक्ट्रम - 42
सम आयन प्रभाव - 221
समइलेक्ट्रॉन स्पीशीज़ - 87
समभारिक - 34
समस्थानिक - 34
समतापी वक्र - 140
समदाब रेखा - 137
समांग साम्यावस्था - 198
समांगी मिश्रण - 5
सहसंयोजी आबंधा - 102
सहसंयोजक त्रिज्या - 86
सार्थक अंक - 11
सार्वत्रिक गैस नियतांक - 144
साम्य वाष्प दाब - 153
साम्या मिश्रण - 189-195
साम्यावस्था मिश्रण - 195
साम्यावस्था स्थिरांक - 195
साम्यावस्था नियम - 195
साम्यावस्था समीकरण - 195
सिग्मा तथा पाई आबंध - 120
सीमांत अभिकारक - 20
सूत्र द्रव्यमान - 16
स्पेक्ट्रम - 42
स्पेक्ट्रोमिति - 43
स्वत:प्रवर्तिता - 179
स्टाइकियोमीट्री - 19
स्थिर अनुपात का नियम - 14
s-ब्लॉक तत्त्व - 82

ह

हाइजेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत - 51
हाइड्रोजन बंध - 131, 138
हाइड्रोजन स्पेक्ट्रा - 44
हिमांक - 9
हुंड का अधिकतम बहुकता का नियम - 61
हैस का नियम - 173
हैलोजन - 84

© NCERT not to be republished

रसायन

भाग 1

कक्षा 11 के लिए पाठ्यपुस्तक

© NCERT
not to be republished

11084

भारत का संविधान

भाग 4 क

नागरिकों के मूल कर्तव्य

अनुच्छेद 51 क

मूल कर्तव्य – भारत के प्रत्येक नागरिक का यह कर्तव्य होगा कि वह –

(क) संविधान का पालन करे और उसके आदर्शों, संस्थाओं, राष्ट्रध्वज और राष्ट्रगान का आदर करे;

(ख) स्वतंत्रता के लिए हमारे राष्ट्रीय आंदोलन को प्रेरित करने वाले उच्च आदर्शों को हृदय में संजोए रखे और उनका पालन करे;

(ग) भारत की संप्रभुता, एकता और अखंडता की रक्षा करे और उसे अक्षुण्ण बनाए रखे;

(घ) देश की रक्षा करे और आह्वान किए जाने पर राष्ट्र की सेवा करे;

(ङ) भारत के सभी लोगों में समरसता और समान भ्रातृत्व की भावना का निर्माण करे जो धर्म, भाषा और प्रदेश या वर्ग पर आधारित सभी भेदभावों से परे हो, ऐसी प्रथाओं का त्याग करे जो महिलाओं के सम्मान के विरुद्ध हों;

(च) हमारी सामासिक संस्कृति की गौरवशाली परंपरा का महत्त्व समझे और उसका परिरक्षण करे;

(छ) प्राकृतिक पर्यावरण की, जिसके अंतर्गत वन, झील, नदी और वन्य जीव हैं, रक्षा करे और उसका संवर्धन करे तथा प्राणिमात्र के प्रति दयाभाव रखे;

(ज) वैज्ञानिक दृष्टिकोण, मानववाद और ज्ञानार्जन तथा सुधार की भावना का विकास करे;

(झ) सार्वजनिक संपत्ति को सुरक्षित रखे और हिंसा से दूर रहे;

(ञ) व्यक्तिगत और सामूहिक गतिविधियों के सभी क्षेत्रों में उत्कर्ष की ओर बढ़ने का सतत् प्रयास करे, जिससे राष्ट्र निरंतर बढ़ते हुए प्रयत्न और उपलब्धि की नई ऊँचाइयों को छू सके; और

(ट) यदि माता-पिता या संरक्षक है, छह वर्ष से चौदह वर्ष तक की आयु वाले अपने, यथास्थिति, बालक या प्रतिपाल्य को शिक्षा के अवसर प्रदान करे।

© NCERT not to be republished

विषय सूची

आमुख

एकक 1 रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ 1

1.1 रसायन विज्ञान का महत्त्व 3
1.2 द्रव्य की प्रकृति 4
1.3 द्रव्य के गुणधर्म और उनका मापन 6
1.4 मापन में अनिश्चितता 10
1.5 रासायनिक संयोजन के नियम 13
1.6 डॉल्टन का परमाणु सिद्धांत 15
1.7 परमाणु द्रव्यमान और आण्विक द्रव्यमान 15
1.8 मोल-संकल्पना और मोलर द्रव्यमान 17
1.9 प्रतिशत-संघटन 17
1.10 स्टॉइकियोमीट्री और स्टॉइकियोमीट्रिक परिकलन 19

एकक 2 परमाणु की संरचना 28

2.1 अवपरमाण्विक कण 29
2.2 परमाणु मॉडल 31
2.3 बोर के परमाणु मॉडल के विकास की पृष्ठभूमि 36
2.4 हाइड्रोजन परमाणु के लिए बोर मॉडल 45
2.5 परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल की ओर 48
2.6 परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल 52

एकक 3 तत्त्वों का वर्गीकरण एवं गुणधर्मों में आवर्तिता 73

3.1 तत्त्वों का वर्गीकरण क्यों आवश्यक है? 73
3.2 आवर्त सारणी की उत्पत्ति 73
3.3 आधुनिक आवर्त-नियम तथा आवर्त सारणी का वर्तमान स्वरूप 75
3.4 100 से अधिक परमाणु-क्रमांक वाले तत्त्वों का नामकरण 77
3.5 तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा आवर्त-सारणी 80
3.6 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और तत्त्वों के प्रकार (s, p, d, f ब्लॉक) 81
3.7 तत्त्वों के गुण-धर्मों में आवर्तिता 84

एकक 4 रासायनिक आबंधन तथा आण्विक संरचना 100

4.1 रासायनिक आबंधन की कॉसेल-लूइस अवधारणा 101
4.2 आयनिक या वैद्युत् संयोजी आबंध 106
4.3 आबंध प्राचल 107
4.4 संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत 113
4.5 संयोजकता आबंध सिद्धांत 117
4.6 संकरण 121
4.7 आण्विक कक्षक सिद्धांत 125
4.8 समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं में आबंधन 129
4.9 हाइड्रोजन आबंधन 131

© NCERT not to be republished

एकक 5 द्रव्य की अवस्थाएँ **136**

5.1 अंतरा-आण्विक बल 137
5.2 ऊष्मीय ऊर्जा 139
5.3 अंतरा-आण्विक बल बनाम ऊष्मीय अन्योन्य क्रिया 139
5.4 गैसीय अवस्था 139
5.5 गैस के नियम 140
5.6 आदर्श गैस समीकरण 144
5.7 गतिज ऊर्जा एवं अणुक गति 146
5.8 गैसों का अणुगतिक सिद्धांत 147
5.9 आदर्श व्यवहार से विचलन 148
5.10 गैसों का द्रवीकरण 151
5.11 द्रव अवस्था 153

एकक 6 ऊष्मागतिकी **158**

6.1 ऊष्मागतिकी के तकनीकी शब्द 159
6.2 अनुप्रयोग 162
6.3 ΔU एवं ΔH का मापन : कैलोरीमिति 167
6.4 अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन, $\Delta_r H$ अभिक्रिया एन्थैल्पी 168
6.5 विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं के लिए एन्थैल्पी 174
6.6 स्वत:प्रवर्तिता 179
6.7 गिब्ज़ ऊर्जा-परिवर्तन एवं साम्यावस्था 183

एकक 7 साम्यावस्था **189**

7.1 भौतिक प्रक्रमों में साम्यावस्था 190
7.2 रासायनिक प्रक्रमों में साम्यावस्था-गतिक साम्य 193
7.3 रासायनिक साम्यावस्था का नियम तथा साम्यावस्था स्थिरांक 195
7.4 समांग साम्यावस्था 198
7.5 विषमांग साम्यावस्था 200
7.6 साम्यावस्था स्थिरांक के अनुप्रयोग 201
7.7 साम्यावस्था स्थिरांक K, अभिक्रिया भागफल Q तथा गिब्ज़ ऊर्जा G में संबंध 204
7.8 साम्य को प्रभावित करने वाले कारक 205
7.9 विलयन में आयनिक साम्यावस्था 209
7.10 अम्ल, क्षारक एवं लवण 209
7.11 अम्लों एवं क्षारकों का आयनन 212
7.12 बफ़र-विलयन 222
7.13 अल्पविलेय लवणों की विलेयता साम्यावस्था 224

परिशिष्ट **235**
लघुगणक **249**
उत्तरमाला **253**
अनुक्रमणिका **257**

© NCERT not to be republished

11084CH01

एकक 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ
SOME BASIC CONCEPTS OF CHEMISTRY

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप –

- रसायन विज्ञान में भारत के योगदान का मूल्यांकन कर सकेंगे और जीवन के विभिन्न क्षेत्रों में रसायन विज्ञान के महत्त्व को समझ सकेंगे;
- द्रव्य की तीन अवस्थाओं के अभिलक्षणों की व्याख्या कर सकेंगे;
- पदार्थों को तत्त्वों, यौगिकों और मिश्रणों में वर्गीकृत कर सकेंगे;
- वैज्ञानिक-संकेतन का प्रयोग कर सकेंगे और सार्थक अंक निर्धारित कर सकेंगे;
- परिशुद्धता और यथार्थता में भिन्नता स्पष्ट कर सकेंगे;
- SI आधार मात्रकों को परिभाषित कर सकेंगे और भौतिक राशियों के मात्रकों को एक प्रणाली से दूसरी प्रणाली में रूपांतरित कर सकेंगे;
- रासायनिक संयोजन के विभिन्न नियमों की व्याख्या कर सकेंगे;
- परमाणु द्रव्यमान, औसत परमाणु द्रव्यमान, अणु द्रव्यमान और सूत्र द्रव्यमान की सार्थकता बता सकेंगे;
- मोल और मोलर द्रव्यमान-पदों का वर्णन कर सकेंगे;
- किसी यौगिक के संघटक तत्त्वों का द्रव्यमान-प्रतिशत परिकलित कर सकेंगे;
- दिए गए प्रायोगिक आँकड़ों से किसी यौगिक के लिए मूलानुपाती सूत्र और अणु-सूत्र निर्धारित कर सकेंगे;
- स्टॉइकियोमीट्री गणनाएँ कर सकेंगे।

"रसायन विज्ञान अणुओं और उनके रूपांतरण का विज्ञान है। यह न केवल एक सौ तत्त्वों का विज्ञान है, अपितु उनसे निर्मित होने वाले असंख्य प्रकार के अणुओं का भी विज्ञान है।"

रोअल्ड हॉफमैन

विज्ञान को मानव द्वारा प्रकृति को समझने और उसका वर्णन करने के लिए ज्ञान को व्यवस्थित करने के निरंतर प्रयास के रूप में देखा जा सकता है। आपने अपनी पिछली कक्षाओं में जाना कि हम प्रतिदिन प्रकृति में उपस्थित विभिन्न पदार्थों और उनमें परिवर्तनों को देखते हैं। दूध से दही बनना, लंबे समय तक गन्ने के रस को रखने पर उससे सिरका बनना और लोहे में ज़ंग लगना परिवर्तनों के कुछ ऐसे उदाहरण हैं जिन्हें हम बहुत बार देखते हैं। सुविधा के लिए विज्ञान को विभिन्न शाखाओं जैसे रसायन, भौतिकी, जीव विज्ञान, भू-विज्ञान आदि में वर्गीकृत किया गया है। विज्ञान की वह शाखा जिसमें पदार्थों के संश्लेषण संघटन, गुणधर्म और अभिक्रियाओं का अध्ययन किया जाता है रसायन कहलाती है।

रसायन विज्ञान का विकास

रसायन, जैसा आज हम इसे समझते हैं, बहुत पुराना विज्ञान नहीं है। रसायन का अध्ययन केवल इसके ज्ञान के लिए नहीं किया गया अपितु यह दो रोचक वस्तुओं की खोज के कारण उभरा, ये थीं –

(i) पारस पत्थर जो लोहे और ताँबे जैसी धातुओं को सोने में बदल सकता हो।

(ii) अमृत, जिससे अमरत्व प्राप्त हो जाए।

पुरातन भारत में लोगों को आधुनिक विज्ञान के उभरने से बहुत पहले से अनेकों वैज्ञानिक तथ्यों की जानकारी थी। वह उस ज्ञान का उपयोग जीवन के विभिन्न क्षेत्रों में करते थे। रसायन का विकास प्रमुखत: 1300 से 1600 CE में कीमिया (ऐल्किमी) और औषध रसायन के रूप में हुआ। आधुनिक रसायन ने अट्ठारहवीं शताब्दी में यूरोप में कुछ ऐल्किमी परम्पराओं के पश्चात् आकार प्राप्त किया जो यूरोप में अरबों द्वारा लाई गई थीं।

© NCERT not to be republished

दूसरी संस्कृतियों, विशेषकर चीनी और भारतीय में, अपनी अलग ऐल्किमी परंपराएँ थी। जिनमें रासायनिक प्रक्रम और तकनीक की जानकारी अधिक थी।

पुरातन भारत में रसायन को रसायन शास्त्र, रसतन्त्र, रसक्रिया अथवा रसविद्या कहा जाता था। इनमें धातु-कर्म, औषध, कान्तिवर्धक, काँच, रंजक इत्यादि सम्मिलित थे। सिंध में मोहनजोदाड़ो और पंजाब में हड़प्पा में की गई योजनाबद्ध खुदाई से सिद्ध होता है कि भारत में रसायन के विकास की कहानी बहुत पुरानी है। पुरातात्विक परिणामों से पता चलता है कि निर्माण के लिए पक्की ईंटों का उपयोग होता था। और मिट्टी के बर्तनों का उत्पादन अधिक मात्रा में किया जाता था। इसे प्राचीनतम रासायनिक प्रक्रम माना जा सकता है जिसमें वाँछनीय गुण प्राप्त करने के लिए पदार्थों को मिलाकर ढाला और अग्नि द्वारा गरम किया जाता था। मोहनजोदाड़ो में ग्लेज़ किए हुए मिट्टी के बर्तनों के अवशेष प्राप्त हुए हैं। निर्माण कार्य में जिप्सम सीमेंट का उपयोग किया गया है जिसमें चूना, रेत और सूक्ष्म मात्रा में $CaCO_3$ मिलाया गया है । हड़प्पा के लोग फेएन्स बनाते थे जो एक प्रकार का काँच होता है जिसका उपयोग आभूषणों में किया जाता था। वह सीसा, चाँदी, सोना और ताँबा जैसी धातुओं को पिघलाकर और फोर्जन द्वारा विभिन्न प्रकार की वस्तुएँ बनाते थे। वह टिन और आर्सेनिक मिला कर शिल्प बनाने के लिए ताँबे की कठोरता सुधारते थे। दक्षिण भारत में मस्की (1000 — 900 BCE) तथा उत्तर भारत में हस्तिनापुर और तक्षशिला (1000 — 200 BCE) में काँच की वस्तुएँ प्राप्त हुई हैं। काँच और ग्लेज़ को रंगने के लिए धातुओं के ऑक्साइड मिलाए जाते थे।

भारत में ताँबे के धातु-कर्म का प्रारंभ उपमहाद्वीप में ताम्र युग के प्रारंभ से ही शुरू हो गया था। अनेक पुरातात्विक प्रमाण हैं जिनसे इस मत को बल मिलता है कि ताँबे और लोहे के निष्कर्षण की तकनीक भारत में ही विकसित हुई थी।

ऋगवेद के अनुसार 1000 — 400 BCE में चर्म संस्करण और कपास को रंगने का कार्य होता था। उत्तर भारत के काली पॉलिश वाले मिट्टी के बर्तनों की सुनहरी चमक को दोहराया नहीं जा सका और यह अब भी एक रासायनिक रहस्य है। इन बर्तनों से पता चलता है कि भट्टियों का ताप कितनी दक्षता से नियंत्रित किया जाता था। कौटिल्य के अर्थशास्त्र में समुद्र से लवण प्राप्त करने का वर्णन है।

पुराने वैदिक साहित्य में वर्णित अनेकों पदार्थ और कथन आधुनिक विज्ञान की खोजों से मेल खाते हैं। ताँबे के बर्तन, लोहा, सोना, चाँदी के आभूषण और टेराकोटा तश्तरियाँ तथा चित्रकारी किए हुए मिट्टी के सलेटी बर्तन, उत्तर भारत के बहुत से पुरातत्व स्थलों से प्राप्त हुए हैं। सुश्रुत संहिता में क्षारकों का महत्व समझाया गया है। चरक संहिता में पुरातन काल के उन भारतीयों का उल्लेख है जिन्हें सल्फ़्यूरिक अम्ल, नाइट्रिक अम्ल और ताँबे, टिन और जस्ते के ऑक्साइड; ताँबे, जस्ते और लोहे के सल्फेट एवं सीसे तथा लोहे के कार्बोनेट बनना आता था।

रसोपनिषद में बारूद बनने का विवरण है। तमिल साहित्य में भी गंधक, चारकोल साल्टपीटर (पोटैशियम नाइट्रेट), पारा और कपूर के उपयोग से पटाखे बनने का विवरण है।

नागार्जुन एक महान भारतीय वैज्ञानिक हुए हैं। वह एक विख्यात रसायनज्ञ, ऐल्केमिस्ट तथा धातुविज्ञानी थे। उनकी रचना रसरत्नाकर पारे के यौगिकों से संबंधित है। उन्होंने धातुओं, जैसे सोना, चाँदी, टिन और ताँबे के निष्कर्षण की भी विवेचना की है। 800 CE के आस-पास एक पुस्तक रसारनवम् आई। इसमें विभिन्न प्रकार की भट्टियों, अवनों और क्रूसिबलों के अलग-अलग उद्देश्यों के लिए उपयोगों की विवेचना की गई है। इसमें उन विधियों का विवरण दिया है जिनसे ज्वाला के रंग से धातु को पहचाना जाता था।

कक्रपाणि ने मर्क्यूरिक सल्फाइड की खोज की। साबुन की खोज का श्रेय भी उन्हीं को जाता है। उन्होंने साबुन बनाने के लिए सरसों का तेल और कुछ क्षार उपयोग किए। भारतीयों ने अट्ठारहवीं शताब्दी CE में साबुन बनाना प्रारंभ कर दिया था। साबुन बनाने के लिए अरंड का तेल महुआ के बीज और कैल्सियम कार्बोनेट का उपयोग किया जाता था।

अजन्ता और ऐलोरा की दीवारों पर पाई गई चित्रकारी, जो अनेकों वर्ष बाद भी नई जैसी लगती है, पुरातन भारत में विज्ञान का ज्ञान शिखर पर होना सिद्ध करती हैं। वराहमिहिर की वृहत संहिता जिसे छठी शताब्दी CE में लिखा गया था एक प्रकार का विश्वकोश है। इसमें दीवारों, छतों, घरों और मंदिरों पर लगाए जाने वाले लसदार पदार्थ को बनाने की जानकारी है। इसे केवल पौधों, फलों, बीजों और छालों के रस से बनाया जाता था जिन्हें उबाल कर गाढ़ा करने के बाद उनमें कई प्रकार के रेजिन मिलाए जाते थे। ऐसे पदार्थों का वैज्ञानिक तरीके से परीक्षण करने के पश्चात् उनकी उपयोगिता का आकलन करना रोचक होगा।

© NCERT not to be republished

अथर्ववेद (1000 BCE) जैसे कई प्रतिष्ठित ग्रंथों में रंजकों का वर्णन है जिनमें हल्दी, मदेर, सूरजमुखी, हरताल, करमीज और लाख शामिल हैं। रंगने के गुण वाले कुछ अन्य पदार्थ जो उपयोग में आते थे वह थे कम्पलसिका, पातंगा, जटुका। वराहमिहिर की वृहत संहिता में इत्र तथा कान्तिवर्धकों का भी उल्लेख है। केश रंगने का रंग बनाने के लिए पौधा, जैसे नील तथा खनिज जैसे लौह चूर्ण, काला लोहा या स्टील तथा चावल के खट्टे दलिए का अम्लीय सत्व उपयोग किया जाता था। गंधयुक्ति में इत्र, मुख सुवासित करने के द्रव, नहाने के पाउडर, सुगंध एवं टेल्कम पाउडर का उल्लेख है।

भारत में इस अवधारणा का आगमन कि द्रव्य अविभाज्य कणों से बना होता है, BCE की अन्तिम सदी में दार्शनिक चिन्तन के एक भाग की तरह हुआ। 600 BCE में जन्मे आचार्य कणाद जिनका वास्तविक नाम कश्यप था, 'परमाण्विक सिद्धांत' के प्रस्तावक थे। उन्होंने अति सूक्ष्म अविभाज्य कणों के सिद्धांत का प्रतिपादन किया। इन कणों को उन्होंने परमाणु (ऐटम के समतुल्य) नाम दिया। उन्होंने 'वैषेशिका सूत्र' पुस्तक लिखी। उनके अनुसार सभी पदार्थ छोटी इकाइयों का समूह हैं जिन्हें परमाणु (ऐटम) कहते हैं। यह अनादि-अनन्त, अविभाज्य, गोलाकार, अति-गुणग्राही तथा मूल अवस्था में गतिशील होते हैं। उन्होंने स्पष्ट किया कि इस अकेली इकाई का बोध मनुष्य की किसी भी ज्ञानेन्द्री द्वारा नहीं होता। कणाद ने यह भी बताया कि परमाणु अनेक प्रकार के होते हैं और पदार्थों के विभिन्न वर्गों के अनुसार इनमें भी भिन्नता होती है। उन्होंने कहा कि अन्य संयोजनों के अतिरिक्त दो या तीन परमाणु भी संयोजित हो सकते हैं। उन्होंने इस सिद्धांत की अवधारणा जॉन डाल्टन (1766 — 1844) से लगभग 2500 वर्ष पूर्व दे दी थी।

चरक संहिता भारत का सबसे पुराना आयुर्वेद का ग्रंथ है। इसमें रोगों के उपचार का विवरण दिया है। कणों के आकार को छोटा करने की संकल्पना की विवेचना चरक संहिता में स्पष्ट रूप से की गई है। कणों के आकार को अत्यधिक छोटा करने को नैनोटेक्नोलौजी कहते हैं। चरक संहिता में धातुओं की भस्मों का उपयोग रोगों के उपचार में किए जाने का वर्णन है। अब यह सिद्ध हो चुका है कि भस्मों में धातुओं के नैनो कण होते हैं।

ऐल्किमी के क्षीण हो जाने के पश्चात्, औषध रसायन स्थिर अवस्था में पहुँच गया परंतु बीसवीं शताब्दी में पाश्चात्य चिकित्साशास्त्र के आने और उसका प्रचलन होने से यह भी क्षीण हो गया। इस प्रगतिरोधक काल में भी आयुर्वेद पर आधारित औषध-उद्योग का अस्तित्व बना रहा, परंतु यह भी धीरे-धीरे क्षीण होता गया। नयी तकनीक सीखने और अपनाने में भारतीयों को 100 — 150 वर्ष का समय लगा। इस समय बाहरी उत्पाद देश में प्रवेश कर गए। परिणामस्वरूप देशज पारंपरिक तकनीक धीरे-धीरे कम होती गई। भारतीय पटल पर आधुनिक विज्ञान उन्नीसवीं शताब्दी के अंतिम भाग में उभरा। उन्नीसवीं शताब्दी के मध्य तक यूरोपीय वैज्ञानिक भारत में आने लगे तथा आधुनिक रसायन का विकास होने लगा।

उपरोक्त वर्णन से आपने जाना कि रसायन द्रव्य के संघटन, संरचना, गुणधर्म तथा परस्पर क्रिया से संबंधित है। पदार्थ के मौलिक अवयवों-परमाणुओं तथा अणुओं के माध्यम से अच्छी प्रकार से समझा जा सकता है। यही कारण है कि रसायन विज्ञान 'परमाणुओं तथा अणुओं का विज्ञान' कहलाता है। क्या हम इन कणों (परमाणु एवं अणु) को देख सकते हैं, उनका भार माप सकते हैं और उनकी उपस्थिति का अनुभव कर सकते हैं? क्या किसी पदार्थ की निश्चित मात्रा में परमाणुओं और अणुओं की संख्या ज्ञात कर सकते हैं और क्या हम इन कणों की संख्या एवं उनके द्रव्यमान के मध्य मात्रात्मक संबंध प्राप्त कर सकते हैं? इस एकक में हम ऐसे ही कुछ प्रश्नों के उत्तर जानेंगे। इसके अतिरिक्त हम यहाँ पर यह भी वर्णन करेंगे कि किसी पदार्थ के भौतिक गुणों को उपयुक्त इकाइयों की सहायता से मात्रात्मक रूप से किस प्रकार दर्शाया जा सकता है।

1.1 रसायन विज्ञान का महत्त्व

विज्ञान में रसायन विज्ञान की महत्त्वपूर्ण भूमिका है, जो प्राय: विज्ञान की अन्य शाखाओं के साथ अभिन्न रूप से जुड़ी हुई है।

रसायन विज्ञान के सिद्धांतों का व्यावहारिक उपयोग विभिन्न क्षेत्रों जैसे मौसम विज्ञान, मस्तिष्क की कार्यप्रणाली, कंप्यूटर प्रचालन तथा उर्वरकों, क्षारों, अम्लों, लवणों, रंगों, बहुलकों, दवाओं, साबुनों, अपमार्जकों, धातुओं, मिश्र धातुओं आदि सहित नवीन सामग्री के निर्माण में लगे रासायनिक उद्योगों में होता है।

रसायन विज्ञान राष्ट्र की अर्थव्यवस्था में भी महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है। मानव के जीवन-स्तर को ऊँचा उठाने हेतु भोजन, स्वास्थ्य – सुविधा की वस्तुएँ और अन्य सामग्री की आवश्यकताओं को पूरा करने में भी इसकी महत्त्वपूर्ण भूमिका है। विभिन्न उर्वरकों, जीवाणुनाशकों तथा कीटनाशकों की उत्तम किस्मों का उच्च स्तर पर उत्पादन इसके कुछ उदाहरण हैं। रसायन विज्ञान प्राकृतिक स्रोतों से जीवनरक्षक

© NCERT not to be republished

औषधों के निष्कर्षण की विधियाँ बताता है और उनके संश्लेषण को संभव बनाता है। ऐसी औषधों के उदाहरण हैं, कैन्सर की चिकित्सा में प्रभावी औषधियाँ (जैसे–सिसप्लाटिन तथा टैक्सोल) और एड्स से ग्रस्त रोगियों के उपचार हेतु उपयोग में आनेवाली औषधि एजिडोथाईमिडिन (AZT)।

रसायन विज्ञान राष्ट्र के विकास में भी अत्यधिक योगदान देता है। रासायनिक सिद्धांतों की बेहतर जानकारी होने के बाद अब विशिष्ट चुंबकीय, विद्युतीय और प्रकाशीय गुणधर्मयुक्त पदार्थ संश्लेषित करना संभव हो गया है, जिसके फलस्वरूप अतिचालक सिरेमिक, सुचालक बहुलक, प्रकाशीय फाइबर (तंतु) जैसे पदार्थ संश्लेषित किए जा सकते हैं। रसायन विज्ञान ने उपयोगी वस्तुएँ जैसे अम्ल, क्षार, रंजक, बहुलक इत्यादि बनाने वाले उद्योग स्थापित करने में सहयता की है। यह उद्योग राष्ट्र की अर्थव्यवस्था में महत्वपूर्ण योगदान देते हैं और रोजगार उपलब्ध कराते हैं।

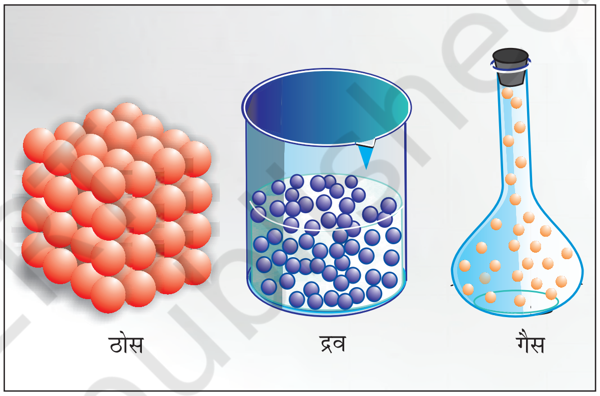
पिछले कुछ वर्षों में रसायन शास्त्र की सहायता से पर्यावरणीय प्रदूषण से संबंधित कुछ गंभीर समस्याओं को काफी सीमा तक नियंत्रित किया जा सका है। उदाहरणस्वरूप–समतापमंडल (stratosphere) में ओज़ोन अवक्षय (Ozone depletion) उत्पन्न करने वाले एवं पर्यावरण-प्रदूषक क्लोरोफ्लोरो कार्बन, अर्थात् सी.एफ.सी. (CFC) सदृश पदार्थों के विकल्प सफलतापूर्वक संश्लेषित कर लिये गए हैं, परंतु अभी भी पर्यावरण की अनेक समस्याएँ रसायनविदों के लिए गंभीर चुनौती बनी हुई हैं। ऐसी ही एक समस्या है ग्रीन-हाउस गैसों, जैसे–मेथेन, कार्बन डाइऑक्साइड आदि का प्रबंधन। रसायनविदों की भावी पीढ़ियों के लिए जैव-रासायनिक प्रक्रियाओं की समझ, रसायनों के व्यापक स्तर पर उत्पादन हेतु एन्जाइमों का उपयोग और नवीन मोहक पदार्थों का उत्पादन नई पीढ़ी के लिए कुछेक बौद्धिक चुनौतियाँ हैं। ऐसी चुनौतियों का सामना करने के लिए हमारे देश तथा अन्य विकासशील देशों को मेधावी और सृजनात्मक रसायनविदों की आवश्यकता है। एक अच्छा रसायनज्ञ बनने के लिए तथा ऐसी चुनौतियों को स्वीकारने के लिए रसायन की मूल अवधारणाओं को समझना आवश्यक है जो कि द्रव्य की प्रकृति से आरम्भ होती हैं। आइए हम द्रव्य की प्रकृति से प्रारम्भ करें।

1.2 द्रव्य की प्रकृति

अपनी पूर्व कक्षाओं से आप 'द्रव्य' शब्द से परिचित हैं। कोई भी वस्तु, जिसका द्रव्यमान होता है और जो स्थान घेरती है, **द्रव्य** कहलाती है। हमारे आसपास की सभी वस्तुएँ द्रव्य द्वारा बनी होती हैं। उदाहरण के लिए–पुस्तक, कलम, पेन्सिल, जल, वायु, सभी जीव आदि द्रव्य से बने होते हैं। आप जानते हैं कि इन सभी का द्रव्यमान होता है और ये स्थान घेरती हैं। आइए, हम द्रव्य की अवस्थाओं के गुणधर्मों को याद करें जिन्हें आपने पिछली कक्षाओं में पढ़ा है।

1.2.1 द्रव्य की अवस्थाएँ

आप यह जानते हैं कि द्रव्य की तीन भौतिक अवस्थाएँ संभव हैं– ठोस, द्रव और गैस। इन तीनों अवस्थाओं में द्रव्य के घटक-कणों को चित्र 1.1 में दर्शाया गया है।



चित्र 1.1 ठोस, द्रव और गैस में कणों की व्यवस्था

ठोसों में ये कण एक-दूसरे के बहुत पास क्रमबद्ध रूप से व्यवस्थित रहते हैं। ये बहुत गतिशील नहीं होते। द्रवों में कण पास-पास होते हैं, फिर भी ये गति कर सकते हैं, लेकिन ठोसों या द्रवों की अपेक्षा गैसों में कण बहुत दूर-दूर होते हैं। वे बहुत आसानी तथा तेज़ी से गति कर सकते हैं। कणों की इन व्यवस्थाओं के कारण द्रव्य की विभिन्न अवस्थाओं के निम्नलिखित अभिलक्षण होते हैं–

(i) ठोस का निश्चित आयतन और निश्चित आकार होता है।

(ii) द्रव का निश्चित आयतन होता है, परंतु आकार निश्चित नहीं होता है। वह उसी पात्र का आकार ले लेता है, जिसमें उसे रखा जाता है।

(iii) गैस का आयतन या आकार कुछ भी निश्चित नही रहता। वह उस पात्र के आयतन में पूरी तरह फैल जाती है, जिसमें उसे रखा जाता है।

ताप और दाब की परिस्थितियों के परिवर्तन द्वारा द्रव्य की इन तीन अवस्थाओं को एक-दूसरे में परिवर्तित किया जा सकता है।

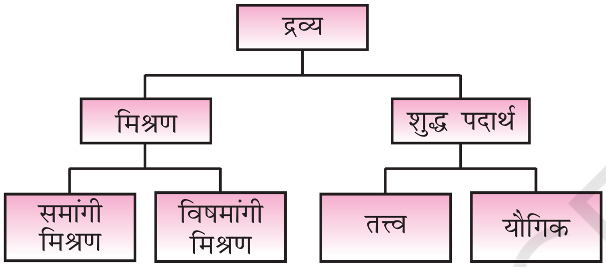
© NCERT not to be republished

$$\text{ठोस} \underset{\text{ठंडा}}{\overset{\text{गरम}}{\rightleftharpoons}} \text{द्रव} \underset{\text{ठंडा}}{\overset{\text{गरम}}{\rightleftharpoons}} \text{गैस}$$

सामान्यतया किसी ठोस को गरम करने पर वह द्रव में परिवर्तित हो जाता है और द्रव को गरम करने पर वह गैस या वाष्प में परिवर्तित हो जाता है। इसके विपरीत प्रक्रिया में गैस को ठंडा करने पर वह द्रवित होकर द्रव में परिवर्तित हो जाती है और अधिक ठंडा करने पर द्रव जमकर ठोस में परिवर्तित हो जाता है।

1.2.2 द्रव्य का वर्गीकरण

कक्षा–9 के पाठ–2 में आप जान चुके हैं कि स्थूल या बड़े स्तर पर द्रव्य को मिश्रण और शुद्ध पदार्थ के रूप में वर्गीकृत किया जा सकता है। इन्हें और आगे चित्र 1.2 के अनुसार उप-विभाजित किया जा सकता है।

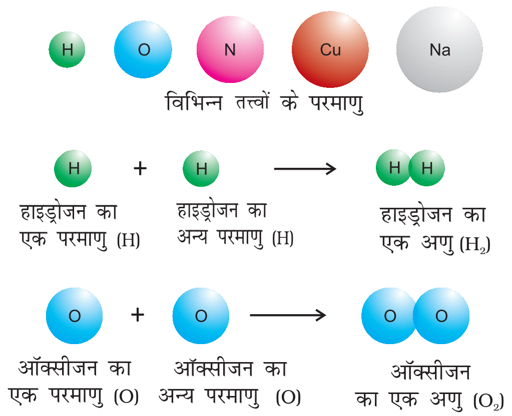


चित्र 1.2 द्रव्य का वर्गीकरण

जब किसी पदार्थ के सभी संघटक कण रासायनिक रूप से समान होते हैं तो इसे शुद्ध पदार्थ कहते हैं। मिश्रण में विभिन्न प्रकार के कण होते हैं। शुद्ध पदार्थ जिनसे मिश्रण बनता है, मिश्रण के घटक कहलाते हैं। किसी **मिश्रण** में दो या अधिक पदार्थों के कण किसी भी अनुपात में उपस्थित हो सकते हैं। आपके आसपास उपस्थित अधिकांश पदार्थ मिश्रण हैं। उदाहरण के लिए जल में चीनी का विलयन, हवा, चाय आदि सभी मिश्रण होते हैं। कोई मिश्रण **समांगी** या **विषमांगी** हो सकता है। किसी **समांगी मिश्रण** में घटक एक-दूसरे में पूर्णतया मिश्रित होते हैं। इसका अर्थ है कि मिश्रण में घटकों के कण संपूर्ण मिश्रण में एक समान रूप से बिखरे रहते हैं और पूरे मिश्रण का संघटन एक समान होता है। 'जल में चीनी का विलयन' और 'हवा' समांगी मिश्रण के उदाहरण हैं। इसके विपरीत **विषमांगी मिश्रण** का संघटन पूरे मिश्रण में एक समान नहीं होता। कभी-कभी तो विभिन्न घटकों को अलग-अलग देखा जा सकता है। उदाहरण के लिए चीनी और नमक तथा दाल के दानों और गंदगी (प्रायः छोटे कंकड़) के कणों के मिश्रण विषमांगी मिश्रण हैं। आप अपने दैनिक जीवन में प्रयुक्त ऐसे मिश्रणों के कई अन्य उदाहरणों के बारे में सोच सकते हैं। यहाँ यह बताना उचित होगा कि किसी मिश्रण के घटकों को हाथ से बीनने, छानने, क्रिस्टलन, आसवन आदि भौतिक विधियों के उपयोग द्वारा अलग किया जा सकता है।

शुद्ध पदार्थों के अभिलक्षण मिश्रणों से भिन्न होते हैं। शुद्ध पदार्थों के कणों का संघटन निश्चित होता है। मिश्रणों में दो या दो से अधिक शुद्ध पदार्थ घटक हो सकते हैं जो किसी भी अनुपात में उपस्थित हो सकते हैं और उनका संघटन भिन्न हो सकता है। ताँबा, चाँदी, सोना, जल, ग्लूकोस आदि शुद्ध पदार्थों के कुछ उदाहरण हैं। ग्लूकोस में कार्बन, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन एक निश्चित अनुपात में होते हैं और इसके सभी कणों का संघटन एक जैसा होता है। अतः अन्य शुद्ध पदार्थों की तरह ग्लूकोस का निश्चित संघटन होता है। इसके अतिरिक्त ग्लूकोस के संघटकों कार्बन, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन को सामान्य भौतिक विधियों से अलग नहीं किया जा सकता।

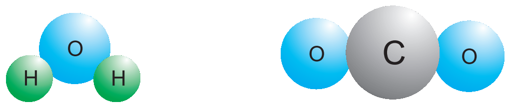
शुद्ध पदार्थों को पुनः **तत्त्वों** तथा **यौगिकों** में वर्गीकृत किया जा सकता है। इनमें एक ही प्रकार के कण होते हैं। ये कण परमाणु या अणु हो सकते हैं। आप अपनी पिछली कक्षाओं से परमाणुओं और अणुओं से परिचित होंगे, लेकिन आप उनके बारे में एकक–2 में विस्तार से पढ़ेंगे। सोडियम, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, ताँबा, चाँदी आदि तत्त्वों के कुछ उदाहरण हैं। इन सब में एक ही प्रकार के परमाणु होते हैं, परंतु विभिन्न तत्त्वों के परमाणु एक-दूसरे से भिन्न होते हैं। सोडियम अथवा ताँबे जैसे कुछ तत्त्वों में एकल परमाणु घटक कणों के रूप में उपस्थित होते हैं, जबकि कुछ अन्य तत्त्वों के घटक अणु होते हैं जो दो या अधिक परमाणुओं के संयोजन से बनते हैं। अतः हाइड्रोजन, नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन गैसों में इन तत्त्वों के अणु उपस्थित होते हैं, जो क्रमशः इनके दो-दो परमाणुओं के संयोजन से बनते हैं। इसे चित्र 1.3 में दिखाया गया है।



चित्र 1.3 परमाणुओं और अणुओं का निरूपण

© NCERT not to be republished

जब भिन्न तत्त्वों के दो या दो से अधिक परमाणु एक निश्चित अनुपात में संयोजित होते हैं, तब यौगिक का एक अणु प्राप्त होता है। किसी यौगिक के घटकों को भौतिक विधियों द्वारा सरल पदार्थों में पृथक् नहीं किया जा सकता है। उन्हें पृथक् करने के लिए रासायनिक विधियों का प्रयोग करना पड़ता है। जल, अमोनिया, कार्बन-डाइऑक्साइड, चीनी आदि यौगिकों के कुछ उदाहरण हैं। जल और कार्बन-डाइऑक्साइड के अणुओं को चित्र 1.4 में निरूपित किया गया है।



चित्र 1.4 जल और कार्बन डाइऑक्साइड के अणुओं का निरूपण

आपने चित्र 1.4 में देखा कि जल के एक अणु में दो हाइड्रोजन परमाणु और एक ऑक्सीजन परमाणु उपस्थित होते हैं। इसी प्रकार, कार्बन डाइऑक्साइड के अणु में ऑक्सीजन के दो परमाणु कार्बन के एक परमाणु से संयोजित होते हैं। अत: किसी यौगिक में विभिन्न तत्त्वों के परमाणु एक निश्चित और स्थिर अनुपात में उपस्थित होते हैं। यह अनुपात किसी यौगिक का अभिलाक्षणिक गुण होता है। इसके साथ ही किसी यौगिक के गुणधर्म उसके घटक तत्त्वों के गुणधर्मों से भिन्न होते हैं। उदाहरण के लिए– हाइड्रोजन और ऑक्सीजन गैसें हैं, परंतु उनके संयोजन से बना यौगिक, अर्थात् जल एक द्रव है। यह भी जानना रोचक होगा कि हाइड्रोजन एक तेज (pop) ध्वनि के साथ जलती है और ऑक्सीजन दहन में सहायक होती है, परंतु जल का उपयोग एक अग्निशामक के रूप में किया जाता है।

1.3 द्रव्य के गुणधर्म और उनका मापन

1.3.1 भौतिक एवं रासायनिक गुण

प्रत्येक पदार्थ के विशिष्ट या अभिलाक्षणिक गुणधर्म होते हैं। इन गुणधर्मों को दो वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है– **भौतिक गुणधर्म** उदाहरणार्थ रंग, गंध, गलनांक, क्वथनांक, घनत्व आदि और **रासायनिक गुणधर्म** जैसे संघटन ज्वलनशीलता, अम्ल, क्षार इत्यादि के साथ अभिक्रियाशीलता।

भौतिक गुणधर्मों को पदार्थ की पहचान या संघटन को परिवर्तित किए बिना मापा या देखा जा सकता है। रासायनिक गुणधर्मों को मापने या देखने के लिए रासायनिक परिवर्तन का होना आवश्यक होता है। भौतिक गुणों को मापने के लिए रासायनिक परिवर्तन का होना आवश्यक नहीं होता। विभिन्न पदार्थों की अभिलाक्षणिक अभिक्रियाएँ (जैसे – अम्लता, क्षारता, दाह्यता आदि) **रासायनिक गुणधर्मों** के उदाहरण हैं। रसायनज्ञ भौतिक एवं रासायनिक गुणों के आधार पर पदार्थ के व्यवहार का पूर्वानुमान तथा व्याख्या करते हैं। यह सब सावधानी पूर्वक परीक्षण एवं मापन से निर्धारित होता है।

1.3.2 भौतिक गुण धर्मों का मापन

वैज्ञानिक अन्वेषण के लिए परिमाणात्मक मापन आवश्यक होता है। द्रव्य के अनेक गुणधर्म, जैसे – लंबाई, क्षेत्रफल, आयतन आदि, मात्रात्मक प्रकृति के होते हैं। किसी मात्रात्मक प्रेक्षण या मापन को कोई संख्या और उसके बाद वह इकाई लिखकर निरूपित किया जाता है, जिसमें उसे मापा गया है। उदाहरण के लिए– किसी कमरे की लंबाई को 6 m लिखकर बताया जा सकता है, जिसमें 6 एक संख्या है और m मीटर को व्यक्त करता है, जो वह इकाई है, जिसमें लंबाई नापी गई है।

पहले विश्व के विभिन्न भागों में मापन की दो विभिन्न पद्धतियाँ– 'अंग्रेजी पद्धति' (the English System) और 'मीट्रिक पद्धति' (the Metric System) प्रयुक्त की जाती थीं। मीट्रिक पद्धति, जो फ्रांस में अठारहवीं शताब्दी के उत्तरार्द्ध में विकसित हुई, अधिक सुविधाजनक थी, क्योंकि वह दशमलव प्रणाली पर आधारित थी। बाद में वैज्ञानिकों ने एक सर्वमान्य मानक पद्धति की आवश्यकता अनुभव की। ऐसी एक पद्धति सन् 1960 में प्रस्तुत की गई, जिसकी विस्तृत चर्चा नीचे की जा रही है।

1.3.3 मात्रकों की अंतर्राष्ट्रीय पद्धति (SI)

मात्रकों की अंतर्राष्ट्रीय पद्धति (फ्रांसीसी में Le System International d'Units), जिसे संक्षेप में SI (एस.आई.) कहा जाता है, को सन् 1960 में भार और माप के ग्यारहवें सर्व-सम्मेलन (conference Generale des Poios et Measures, CGPM) में स्वीकृत किया गया था। CGPM एक सरकारी संस्था है, जिसका गठन एक रासायनिक समझौते (जिसे **मीटर परिपाटी** कहते हैं और जिसपर सन् 1875 में पेरिस में हस्ताक्षर किए गए) के अंतर्गत किया गया।

SI पद्धति में सात आधार मात्रक हैं। इन्हें तालिका 1.1 में सूचीबद्ध किया गया है। ये मात्रक सात आधारभूत वैज्ञानिक राशियों से संबंधित हैं। अन्य भौतिक राशि (जैसे – गति, आयतन, घनत्व आदि) इन राशियों से व्युत्पन्न की जा सकती हैं। SI आधार मात्रकों की परिभाषाएँ तालिका 1.2 में दी गई हैं।

SI पद्धति में अपवर्त्यों और अपवर्तकों को व्यक्त करने के लिए पूर्वलग्नों का उपयोग किया जाता है। इन्हें तालिका 1.3 में सूचीबद्ध किया गया है। इनमें से कुछ राशियों का प्रयोग हम इस पुस्तक में करेंगे।

© NCERT not to be republished

तालिका 1.1 आधार भौतिक राशियाँ और उनके मात्रक

आधार भौतिक राशि	राशि के लिए प्रतीक	SI मात्रक का नाम	SI मात्रक का प्रतीक
लंबाई	l	मीटर	m
द्रव्यमान	m	किलोग्राम	kg
समय	t	सेकंड	s
विद्युत्धारा	I	ऐम्पीयर	A
ऊष्मागतिक तापक्रम	T	केल्विन	K
पदार्थ की मात्रा	n	मोल	mol
ज्योति-तीव्रता	I_v	केन्डेला	cd

तालिका 1.2 SI आधार मात्रकों की परिभाषाएँ

लंबाई का मात्रक	*मीटर*	मीटर, जिसका संकेत m है, लंबाई का SI मात्रक है। इसकी परिभाषा, निर्वात् में प्रकाश के चाल c के नियत संख्यात्मक मान को 299792458 लेकर, जिसे ms^{-1} मात्रक में व्यक्त किया जाता है, जहाँ सेकंड को सीज़ियम आवृत्ति ΔV_{Cs} के पदों में परिभाषित किया जाता है, दी गई है।
द्रव्यमान का मात्रक	*किलोग्राम*	किलोग्राम, जिसका संकेत kg है, द्रव्यमान का SI मात्रक है। इसकी परिभाषा, प्लांक नियतांक h का नियत संख्यात्मक मान $6.62607015 \times 10^{-34}$ लेकर जिसे Js मात्रक में व्यक्त किया जाता है, जो $kg\,m^2s^{-1}$ के समान होता है जहाँ मीटर और सेकंड को c और ΔV_{Cs} के पदों में परिभाषित किया जाता है, दी गई है।
समय का मात्रक	*सेकंड*	सेकंड, जिसका संकेत s है, समय का SI मात्रक है। इसकी परिभाषा, सीजियम आवृत्ति ΔV_{Cs}, जो सीजियम-133 परमाणु की अक्षुब्ध मूल अवस्था अतिसूक्ष्म संक्रमण आवृत्ति है, का नियत संख्यात्मक मान 9192631770 लेकर जिसे Hz मात्रकों, जो s^{-1} के बराबर होता है, में व्यक्त किया जाता है, दी गई है।
विद्युत धारा का मात्रक	*ऐम्पियर*	ऐम्पियर जिसका संकेत A है, विद्युत-धारा का SI मात्रक है। इसकी परिभाषा, मूल आवेश e का नियत संख्यात्मक मान $1.602176634 \times 10^{-19}$ लेकर, जिसे C मात्रक जो As के बराबर होता है, जहाँ सेकंड को ΔV_{Cs} के पदों में परिभाषित किया जाता है, में व्यक्त किया जाता है, दी जाती है।
ऊष्मागतिक ताप का मात्रक	*केल्विन*	केल्विन जिसका संकेत K है, ऊष्मागतिक ताप का SI मात्रक है। इसकी परिभाषा, बोल्ट्समान नियतांक, k का नियत संख्यात्मक मान 1.380649×10^{-23} लेकर, जिसे JK^{-1} मात्रक में, जो $kg\,m^2s^{-2}k^{-1}$ के बराबर होता है जहाँ किलोग्राम, मीटर और सेकंड को h, c और ΔV_{Cs} के पदों में परिभाषित किया जाता है, व्यक्त किया जाता है, दी गई है।
पदार्थ की मात्रा का मात्रक	*मोल*	मोल (mole) जिसका संकेत मोल (mol) है, पदार्थ की मात्रा का SI मात्रक है। एक मोल में ठीक $6.02214076 \times 10^{23}$ ही मूलभूत कण होते हैं। सह संख्या, आवोगाद्रो स्थिरांक, N_A का नियत संख्यात्मक मान होता है जब उसे mol^{-1} मात्रक में व्यक्त किया जाता है और इसे आवोगाद्रो संख्या कहा जाता है। किसी निकाय के पदार्थ की मात्रा, संकेत n, विशिष्ट मूल कणों की संख्या का आमाप होती है। ये मूल कण एक परमाणु, अणु, आयन, इलेक्ट्रॉन, कोई अन्य कण या कणों का विशिष्ट समूह हो सकते हैं।
ज्योति-तीव्रता का मात्रक	*केंडेला*	केंडेला जिसका संकेत cd है, दी गई दिशा में ज्योति-तीव्रता का SI मात्रक है। इसकी परिभाषा, 540×10^{12} Hz आवृत्ति वाले एकवर्णी विकिरण की दीप्त प्रभाविकता, K_{cd} का नियत संख्यात्मक मान 683 लेकर जब उसे $lm \cdot W^{-1}$ के मात्रकों में व्यक्त किया जाए जो $cd \cdot sr \cdot W^{-1}$ या $cd\,sr\,kg^{-1}m^{-2}s^3$ के बराबर होता है। जहाँ किलोग्राम, मीटर और सेकंड को h, c और ΔV_{Cs} के पदों में परिभाषित किया जाता है, दी गई है।

© NCERT not to be republished

मापन के राष्ट्रीय मानकों का अनुरक्षण

जैसा ऊपर बताया जा चुका है, मात्रकों का चलन (परिशिष्ट 'क') एवं उनकी परिभाषाएँ समय के साथ-साथ परिवर्तित होती हैं। जब भी नए सिद्धांतों को अपनाकर किसी विशेष मात्रक के मापन की यथार्थता में यथेष्ट वृद्धि की गई, मीटर संधि (सन् 1875 में हस्ताक्षरित) के सदस्य देश उस मात्रक की औपचारिक परिभाषा में परिवर्तन करने के लिए सहमत हो गए। भारत सहित प्रत्येक आधुनिक औद्योगीकृत देश में एक राष्ट्रीय मापन विज्ञान संस्थान (NMI - नेशनल मीट्रोलॉजी इंस्टिच्यूट) है, जो मापन के मानकों की देखभाल करती है। यह जिम्मेदारी नई दिल्ली स्थित राष्ट्रीय भौतिक प्रयोगशाला (NPL नेशनल फिजिकल लैबोरेटरी) को दी गई है। इस प्रयोगशाला में मापन के मात्रकों के आधार तथा व्युत्पन्न मात्रकों को प्राप्त करने के लिए प्रयोग निर्धारित किए जाते हैं और मापन के राष्ट्रीय मानकों की देखभाल की जाती है। निश्चित अवधि के बाद इन मानकों की तुलना विश्व की अन्य राष्ट्रीय मानकों के अंतर्राष्ट्रीय ब्यूरो में प्रतिष्ठित मानकों के साथ की जाती है।

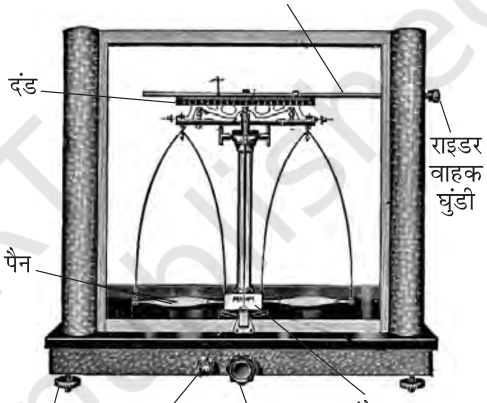
तालिका 1.3 SI पद्धति में प्रयुक्त पूर्वलग्न

गुणक	पूर्वलग्न	संकेत
10^{-24}	योक्टो	y
10^{-21}	जेप्टो	z
10^{-18}	ऐटो	a
10^{-15}	फेम्टो	f
10^{-12}	पिको	p
10^{-9}	नैनो	n
10^{-6}	माइक्रो	µ
10^{-3}	मिली	m
10^{-2}	सेंटी	c
10^{-1}	डेसी	d
10	डेका	da
10^{2}	हेक्टो	h
10^{3}	किलो	k
10^{6}	मेगा	M
10^{9}	गीगा	G
10^{12}	टेरा	T
10^{15}	पेटा	P
10^{18}	एक्सा	E
10^{21}	जेटा	Z
10^{24}	योटा	Y

1.3.4 द्रव्यमान और भार

किसी पदार्थ का द्रव्यमान उसमें उपस्थित द्रव्य की मात्रा है, जबकि किसी वस्तु का भार उसपर लगनेवाला गुरुत्व बल है। किसी पदार्थ का द्रव्यमान स्थिर होता है, परंतु उसका भार गुरुत्व में परिवर्तन के कारण एक स्थान से दूसरे स्थान पर अलग-अलग हो सकता है। आपको इन दोनों शब्दों के प्रयोग पर विशेष ध्यान रखना चाहिए।

प्रयोगशाला में किसी पदार्थ के द्रव्यमान के अधिक यथार्थपरक मापन के लिए वैश्लेषिक तुला (चित्र 1.5) का उपयोग किया जाता है।



चित्र 1.5 वैश्लेषिक तुला

जैसा तालिका 1.1 में दिया गया है, द्रव्यमान का SI मात्रक 'किलोग्राम' है, परंतु प्रयोगशाला में इसके छोटे मात्रक 'ग्राम' (1 किलोग्राम = 1000 ग्राम) का प्रयोग किया जाता है, क्योंकि रासायनिक अभिक्रियाओं में रासायनिक पदार्थों की थोड़ी मात्रा का ही उपयोग किया जाता है।

1.3.5 आयतन

किसी पदार्थ द्वारा घेरे हुए स्थान को आयतन कहते हैं। आयतन के मात्रक $(\text{लम्बाई})^3$ के होते हैं। अत: SI पद्धति में आयतन का मात्रक m^3 होता है, परंतु रासायनिक प्रयोगशालाओं में इतने अधिक आयतनों का उपयोग नहीं किया जाता है। अत: आयतन को आम तौर पर cm^3 या dm^3 के मात्रकों में व्यक्त किया जाता है।

द्रवों के आयतन को मापने के लिए प्राय: लिटर (L) मात्रक का उपयोग किया जाता है, जो SI मात्रक नहीं है।

© NCERT not to be republished

1L = 1000 mL अथवा 1000 cm^3 = 1 dm^3
चित्र 1.6 में आप इन संबंधों को आसानी से देख सकते हैं।

प्रयोगशाला में द्रवों या विलयनों के आयतन को मापने के लिए अंशांकित सिलिंडर, ब्यूरेट, पिपेट आदि का उपयोग किया जाता है। आयतनमापी फ्लास्क का उपयोग ज्ञात आयतन का विलयन बनाने के लिए किया जाता है। मापन के इन उपकरणों को चित्र 1.7 में दिखाया गया है।

1.3.6 घनत्व

उपरोक्त वर्णित दोनों गुण निम्न रूप से संबंधित हैं।

$$\text{धनत्व} = \frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{आयतन}}$$

किसी पदार्थ का घनत्व उसके प्रति इकाई आयतन का द्रव्यमान होता है। अतः घनत्व के SI मात्रक इस प्रकार प्राप्त किए जा सकते हैं –

$$\text{घनत्व का SI मात्रक} = \frac{\text{द्रव्यमान का SI मात्रक}}{\text{आयतन का SI मात्रक}}$$

$$= \frac{kg}{m^3} \text{ या } kg\, m^{-3}$$

यह मात्रक बहुत बड़ा है। रसायनज्ञ प्रायः घनत्व को g cm^{-3} में व्यक्त करते हैं, जहाँ द्रव्यमान को ग्राम (g) में और आयतन को cm^3 में व्यक्त किया जाता है। किसी पदार्थ का घनत्व यह बताता है कि उसमें कण कितने पास–पास व्यवस्थित हैं। यदि घनत्व अधिक है तो इसका अर्थ है कि पदार्थ के कण बहुत पास–पास व्यवस्थित हैं।

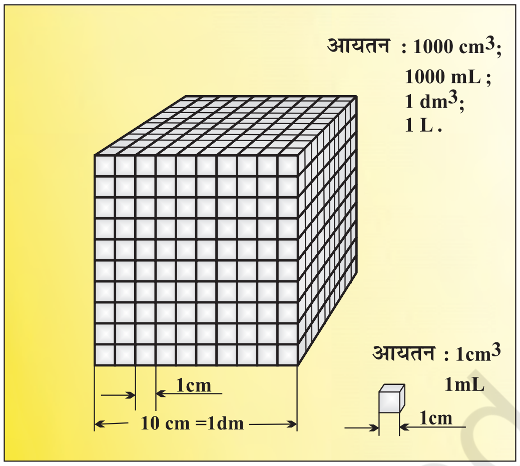
1.3.7 ताप

ताप को मापने के तीन सामान्य पैमाने हैं – °C (डिग्री सेल्सियस), °F (डिग्री फारेनहाइट) और K (केल्विन)। यहाँ K (केल्विन) SI मात्रक है। इन पैमानों पर आधारित तापमापियों को चित्र 1.8 में दिखाया गया है। साधारणतया सेल्सियस पैमाने वाले तापमापियों को 0° से 100° तक अंशांकित किया जाता है, जहाँ ये दोनों ताप क्रमशः जल के हिमांक और क्वथनांक हैं। फॉरेनहाइट पैमाने को 32°F और 212° के मध्य व्यक्त किया जाता है। इन दोनों पैमानों पर ताप एक-दूसरे से निम्नलिखित रूप में संबंधित है–

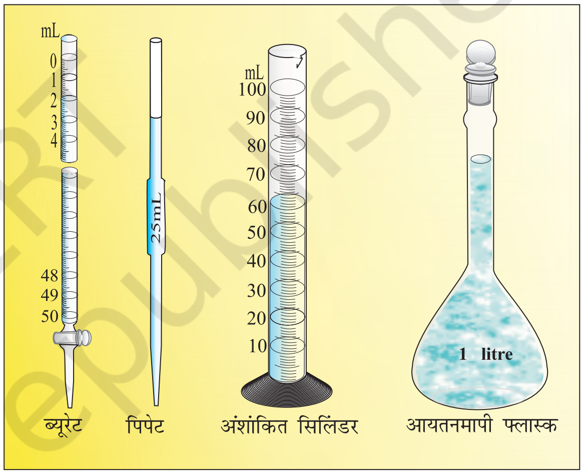
$$°F = \frac{9}{5}(°C) + 32$$

केल्विन पैमाना सेल्सियस पैमाने से इस प्रकार संबंधित है–

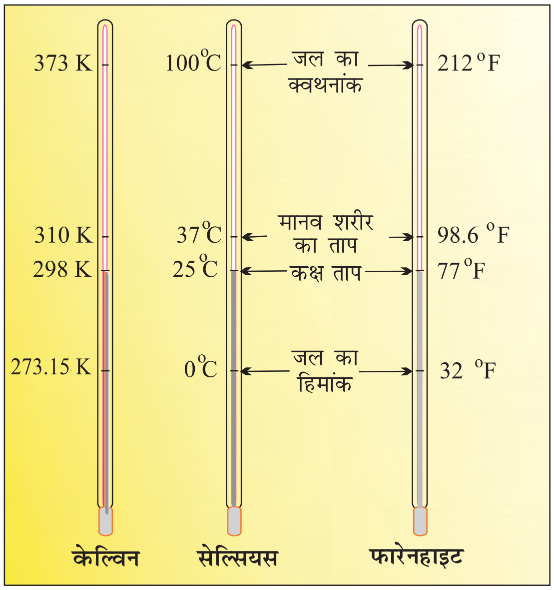
$$K = °C + 273.15$$



चित्र 1.6 आयतन को व्यक्त करने के विभिन्न मात्रक



चित्र 1.7 आयतन मापने के विभिन्न उपकरण



चित्र 1.8 ताप के भिन्न-भिन्न पैमानों वाले तापमापी

संदर्भ-मानक

किलोग्राम या मीटर सदृश मापन के मात्रक की परिभाषा निश्चित करने के पश्चात् वैज्ञानिकों ने संदर्भ-मात्रकों की आवश्यकता अनुभव की, ताकि सभी मापन-उपकरणों को मानकीकृत किया जा सके। मीटर-छड़ों, विश्लेषीय तुलाओं आदि उपकरणों को उनके निर्माताओं द्वारा अंशांकित किया गया है, ताकि वे विश्वसनीय मापन दे सकें, परंतु इनमें से प्रत्येक उपकरण को किसी संदर्भ के सापेक्ष मानकीकृत किया गया था। सन् 1889 से द्रव्यमान का मानक किलोग्राम है, जो फ्रान्स के सेब्रेस में प्लेटिनम-इरिडियम (Pt-Ir) सिलिंडर के द्रव्यमान के रूप में परिभाषित किया गया है, जो भार तथा मापन के अंतर्राष्ट्रीय ब्यूरो में एक हवाबंद डिब्बे में रखा हुआ है। इस मानक के लिए Pt-Ir की मिश्रधातु का चयन किया गया, क्योंकि यह रासायनिक अभिक्रिया के प्रति अवरोधी है और अति दीर्घ काल तक इसके द्रव्यमान में कोई परिवर्तन नहीं आएगा।

द्रव्यमान के नए मात्रक के लिए वैज्ञानिकगण प्रयत्नशील हैं। इसके लिए आवोगाद्रो स्थिरांक का यथार्थपरक निर्धारण किया जा रहा है। एक प्रतिदर्श की सुपरिभाषित द्रव्यमान में परमाणुओं की संख्या के यथार्थ मापन पर इस नए मानक पर कार्य केंद्रित है। ऐसी एक पद्धति, जिसमें अतिविशुद्ध सिलिकॉन के क्रिस्टल के परमाणवीय घनत्व को एक्स-रे द्वारा मापा जाता है, की शुद्धता 10^6 में एक अंश है। इसे अभी तक मानक के रूप में स्वीकार नहीं किया गया है। और भी पद्धतियाँ हैं, परंतु इनमें से कोई भी पद्धति अभी Pt - Ir छड़ के विकल्प के रूप में समर्थ नहीं है। ऐसी आशा की जा सकती है कि वर्तमान दशक में कोई समुचित वैकल्पिक मानक विकसित किया जा सकेगा।

आरंभ में 0°C (273.15 K) पर रखी एक Pt-Ir छड़ पर दो निश्चित चिह्नों के मध्य की लंबाई को 'मीटर' परिभाषित किया गया था। सन् 1960 में मीटर की लंबाई को क्रिप्टॉन लेजर (Laser) से उत्सर्जित प्रकाश की तरंग-दैर्घ्य का 1.65076373×10^6 गुना माना गया। यद्यपि यह एक असुविधाजनक संख्या थी, किंतु यह मीटर की पूर्व सहमति लंबाई को सही रूप में दर्शाती है। सन् 1983 में CGPM द्वारा मीटर पुनर्परिभाषित किया गया, जो निर्वात में प्रकाश द्वारा 1/299.792 458 सेकंड में तय की गई दूरी है। लंबाई और द्रव्यमान की भाँति अन्य भौतिक राशियों के लिए भी संदर्भ मानक है।

यह जानना रुचिकर होगा कि 0°C से कम ताप (अर्थात् ऋणात्मक मान) सेल्सियस पैमाने पर तो संभव है, परंतु केल्विन पैमाने पर ताप का ऋणात्मक मान संभव नहीं है।

1.4 मापन में अनिश्चितता

रसायन के अध्ययन में अनेक बार हमें प्रायोगिक आँकड़ों के साथ साथ सैद्धांतिक गणनाओं पर विचार करना होता है। संख्याओं का सरलता से संचालन करना तथा आँकड़ों को यथा- संभव निश्चितता के साथ यथार्थ प्रस्तुति करने के अर्थपूर्ण तरीके भी हैं। इन्हीं मतों पर नीचे विस्तार से विचार किया जा रहा है।

1.4.1 वैज्ञानिक संकेतन

रसायन विज्ञान परमाणुओं और अणुओं के अध्ययन से संबंधित है, जिनके अत्यंत कम द्रव्यमान होते हैं और अत्यधिक संख्या होती है। अतः किसी रसायनज्ञ को 2g हाइड्रोजन के अणुओं के लिए 662, 200, 000, 000, 000, 000, 000, 000 जैसी बड़ी संख्या या हाइड्रोजन परमाणु के द्रव्यमान के लिए 0.00000000000000000000000166 g जैसी छोटी संख्या के साथ काम करना पड़ सकता है। इसी प्रकार प्लांक नियतांक, प्रकाश का वेग, कणों पर आवेश आदि में भी ऊपर दिए गए परिमाण जैसे परिमाणों वाली संख्याएँ होती हैं। एक क्षण के लिए इतनी सारी शून्यों वाली संख्याओं को लिखना और गिनना मज़ेदार लग सकता है, परंतु इन संख्याओं के साथ सरल गणितीय प्रचालन (जैसे – जोड़ना, घटाना, गुणा करना या भाग देना) सचमुच एक चुनौती है। ऊपर दी गई किन्हीं दो प्रकार की संख्याओं को आप लिखिए और उनपर कोई भी गणितीय प्रचालन कीजिए जिसे आप चुनौती के रूप में लेना चाहते हों जिससे आप सही प्रकार से यह समझ सकें कि संख्याओं के साथ कार्य करना वस्तुतः कितना कठिन है।

इस कठिनाई को इन संख्याओं के लिए वैज्ञानिक, अर्थात् चरघातांकी संकेतन के उपयोग द्वारा हल किया जा सकता है। इस संकेतन में किसी भी संख्या को $N \times 10^n$ के रूप में लिखा जाता है, जिसमें n चरघातांक है। इसका मान धनात्मक या ऋणात्मक हो सकता है और N का मान 1.000... और 9.999... के मध्य कोई भी संख्या हो सकती है। N को डिजिट टर्म कहते हैं।

अतः वैज्ञानिक संकेतन में 232.508 को 2.32508×10^2 के रूप में लिखा जाता है। ध्यान दीजिए कि ऐसा लिखते समय दशमलव को दो स्थान बाईं ओर ले जाया गया है और वैज्ञानिक संकेतन में वह (2) 10 का चरघातांक है।

इसी प्रकार 0.00016 को 1.6×10^{-4} की तरह लिखा जा सकता है। यहाँ ऐसा करते समय दशमलव को चार स्थान दाईं ओर ले जाया गया है और वैज्ञानिक संकेतन में (–4) चरघातांक है।

वैज्ञानिक संकेतन में व्यक्त संख्याओं पर गणितीय प्रचालन करते समय हमें निम्नलिखित बातों को ध्यान में रखना चाहिए–

गुणा और भाग करना

इन दो कार्यों के लिए चरघातांकी संख्या वाले नियम लागू होते हैं। जैसे –

$$(5.6\times10^{5})\times(6.9\times10^{8})=(5.6\times6.9)(10^{5+8})$$
$$=(5.6\times6.9)\times10^{13}$$
$$=38.64\times10^{13}$$
$$=3.864\times10^{14}$$

और

$$(9.8\times10^{-2})\times(2.5\times10^{-6})=(9.8\times2.5)(10^{-2+(-6)})$$
$$=(9.8\times2.5)(10^{-2-6})=24.50\times10^{-8}$$
$$=2.450\times10^{-7}$$

तथा

$$\frac{2.7\times10^{-3}}{5.5\times10^{4}}=(2.7\div5.5)(10^{-3-4})=0.4909\times10^{-7}$$
$$=4.909\times10^{-8}$$

योग करना और घटाना

इन दो कार्यों के लिए पहले संख्याओं को इस प्रकार लिखना पड़ता है कि उनके चरघातांक समान हों। उसके बाद संख्याओं को जोड़ा या घटाया जा सकता है।

अत: 6.65×10^{4} और 8.95×10^{3} का योग करने के लिए पहले उनका चरघातांक समान करके इस प्रकार लिखा जाता है–

$(6.65\times10^{4}) + (0.895\times10^{4})$

इसके बाद संख्याओं को इस प्रकार जोड़ा जा सकता है–

$(6.65 + 0.895)\times10^{4} = 7.545\times10^{4}$

इसी प्रकार दो संख्याओं को यों घटाया जा सकता है–

$(2.5\times10^{-2}) - (4.8\times10^{-3})$

$= (2.5\times10^{-2}) - (0.48\times10^{-2})$

$= (2.5 - 0.48)\times10^{-2} = 2.02\times10^{-2}$

1.4.2 सार्थक अंक

प्रत्येक प्रायोगिक मापन में कुछ न कुछ अनिश्चितता अवश्य होती है, इसका कारण मानक यंत्र की सीमितता एवं मापने वाले व्यक्ति की दक्षता है। उदाहरणार्थ किसी वस्तु का द्रव्यमान सामान्य तराजू से 9.4g आता है, यदि इसका द्रव्यमान वैश्लेषिक तुला से 9.4213g मापा जाता है तो वैश्लेषिक तुला से मापा गया द्रव्यमान सामान्य तराजू से मापे गए द्रव्यमान से कुछ अधिक आया। अत: सामान्य तराजू से प्राप्त द्रव्यमान के मान में दशमलव के बाद वाले अंक 4 में अनिश्चितता है। परंतु परिणाम सदैव परिशुद्ध और यथार्थपरक होने चाहिए। जब भी हम मापन की बात करते हैं, तब परिशुद्धता और यथार्थ को भी ध्यान में रखा जाता है।

प्रायोगिक या परिकलित मानों में अनिश्चितता को सार्थक अंकों की संख्या के साथ एक अनिश्चित अंक मिलाकर व्यक्त किया जाता है। **सार्थक अंक** वे अर्थपूर्ण अंक होते हैं, जो निश्चित रूप से ज्ञात हों। अनिश्चितता को व्यक्त करने के लिए पहले निश्चित अंक लिखे जाते हैं और अनिश्चित अंक को अंतिम अंक के रूप में लिखा जाता है, अर्थात् यदि हम किसी परिणाम को 11.2 mL के रूप में लिखें, तो हम यह समझते हैं कि 11 निश्चित और 2 अनिश्चित है तथा अंतिम अंक में ±1 की अनिश्चितता होगी। यदि कुछ और न बताया गया हो, तो अंतिम अंक में सदैव ±1 की अनिश्चितता निहित मानी जाती है।

सार्थक अंकों को निर्धारित करने के कुछ नियम हैं। जो, यहाँ दिए जा रहे हैं –

(1) सभी गैर-शून्य अंक सार्थक होते हैं। उदाहरण के लिए– 285 cm में तीन सार्थक अंक और 0.25 mL में दो सार्थक अंक हैं।

(2) प्रथम गैर-शून्य अंक से पहले आने वाले शून्य सार्थक नहीं होते। ऐसे शून्य केवल दशमलव की स्थिति को बताते हैं। अत: 0.03 में केवल एक सार्थक अंक और 0.0052 में दो सार्थक अंक हैं।

(3) दो गैर-शून्य अंकों के मध्य स्थित शून्य सार्थक होते हैं। अत: 2.005 में चार सार्थक अंक हैं।

(4) किसी अंक की दाईं ओर या अंत में आने वाले शून्य सार्थक होते हैं, परंतु उनके लिए शर्त यह है कि वे दशमलव की दाईं ओर स्थित हों। उदाहरण के लिए 0.200 में तीन सार्थक अंक हैं, परंतु दशमलव विहीन संख्याओं में दाईं ओर के शून्य सार्थक नहीं होते। उदाहरण के लिए 100 में केवल एक सार्थक अंक है। यद्यपि 100. में तीन सार्थक अंक है तथा 100.0 में चार सार्थक अंक है। ऐसी संख्याओं को वैज्ञानिक संकेतन में प्रदर्शित करना उपयुक्त होता है। हम एक सार्थक अंक के लिए 100 को 1×10^{2}, दो सार्थक अंकों के लिए 1.0×10^{2} एवं तीन सार्थक अंकों के लिए 1.00×10^{2} लिख सकते हैं।

© NCERT not to be republished

(5) वस्तुओं की गिनती, उदाहरण के लिए 2 गेंदों या 20 अंडों में सार्थक अंकों की संख्या अनंत है, क्योंकि ये दोनों ही यथार्थपरक संख्याएँ हैं और इन्हें दशमलव लिखकर उसके बाद अनंत शून्य लिखकर व्यक्त किया जा सकता है, जैसे– 2 = 2.000000 या 20 = 20.000000 वैज्ञानिक संकेतन में लिखी संख्याओं में सभी अंक सार्थक होते हैं। अतः 4.01×10^2 में तीन और 8.256×10^{-3} में चार सार्थक अंक हैं।

परिशुद्धता किसी भी राशि के विभिन्न मापनों के सामीप्य को व्यक्त करती है। परंतु **यथार्थपरकता** किसी विशिष्ट प्रायोगिक मान के वास्तविक मान से मेल रखने को व्यक्त करती है। उदाहरण के लिए– यदि किसी परिणाम का सही मान 2.00 g है और एक विद्यार्थी 'क' दो मापन करता है, उसे 1.95 g और 1.93 g परिणाम प्राप्त होते हैं। एक-दूसरे के बहुत पास होने के कारण ये मान परिशुद्ध हैं, परंतु यथार्थपरक नहीं हैं। दूसरा विद्यार्थी 'ख' इन्हीं दो मापनों के लिए 1.94 g और 2.05 g परिणाम प्राप्त करता है। ये दोनों परिणाम न तो परिशुद्ध हैं और न ही यथार्थपरक। तीसरे विद्यार्थी 'ग' को इन मापनों के लिए 2.01 g और 1.99 g परिणाम प्राप्त होते हैं। ये मान परिशुद्ध भी हैं और यथार्थपरक भी। इसे तालिका 1.4 से और आसानी से समझा जा सकता है।

तालिका 1.4 आँकड़ों की परिशुद्धता और यथार्थता का निरूपण

मापन/g			
	1	2	औसत (g)
छात्र क	1.95	1.93	1.940
छात्र ख	1.94	2.05	1.995
छात्र ग	2.01	1.99	2.000

सार्थक अंकों को जोड़ना और घटाना

जोड़ने या घटाने के बाद प्राप्त परिणाम में दशमलव की दाईं ओर जोड़ने या घटाने वाली किसी भी संख्या से अधिक अंक नहीं होने चाहिए। जैसे –

$$\begin{array}{r} 12.11 \\ 18.0 \\ 1.012 \\ \hline 31.122 \\ \hline \end{array}$$

ऊपर दिए गए उदाहरण में 18.0 में दशमलव के बाद केवल एक अंक है, अतः परिणाम भी दशमलव के बाद एक ही अंक तक, अर्थात् 31.1 के रूप में ही व्यक्त करना चाहिए।

सार्थक अंकों को गुणा या भाग करना

उन प्रचालनों के परिणाम में सार्थक अंकों की संख्या उतनी ही होनी चाहिए, जितनी न्यूनतम सार्थक अंक वाली संख्या में होती है। जैसे –

$$2.5 \times 1.25 = 3.125$$

चूँकि 2.5 में केवल दो सार्थक अंक हैं, इसलिए परिणाम में भी दो सार्थक अंक (3.1) होने चाहिए।

जैसा उपरोक्त गणितीय प्रक्रिया में किया गया है, परिणाम को आवश्यक सार्थक अंकों तक व्यक्त करने के लिए संख्याओं के निकटतम (rounding off) में निम्नलिखित बातों का ध्यान रखना चाहिए –

1. यदि सबसे दाईं ओर वाला अंक (जिसे हटाना हो) 5 से अधिक हो, तो उससे पहले वाले अंक का मान एक अधिक कर दिया जाता है। जैसे – यदि 1.386 में 6 को हटाना हो, तो हम निकटतम के पश्चात् 1.39 लिखेंगे।
2. यदि सबसे दाईं ओर का हटाया जाने वाला अंक 5 से कम हो, तो उससे पहले वाले अंक को बदला नहीं जाएगा। जैसे– 4.334 में यदि अन्तिम 4 को हटाना हो, तो परिणाम को 4.33 के रूप में लिखा जाएगा।
3. यदि सबसे दाईं ओर का हटाया जाने वाला अंक 5 हो, तो उससे पहला अंक सम होने की स्थिति में बदला नहीं जाएगा, परंतु विषम होने पर एक बढ़ा दिया जाता है। जैसे– यदि 6.35 को 5 हटाकर निकटतम करना हो, तो हमें 3 को बढ़ाकर 4 करना होगा और इस प्रकार परिणाम 6.4 व्यक्त किया जाएगा, परंतु यदि 6.25 का निकटतम करना हो, तो इसे 6.2 लिखा जाएगा।

1.4.3 विमीय विश्लेषण

परिकलन करते समय कभी-कभी हमें मात्रकों को एक पद्धति से दूसरी पद्धति में रूपांतरित करना पड़ता है। ऐसा करने के लिए गुणक लेबल विधि (factor label method), इकाई गुणक विधि (unit factor method) या विमीय विश्लेषण (dimensional analysis) का उपयोग किया जाता है। इसे नीचे उदाहरण से समझाया गया है।

उदाहरण

धातु का एक टुकड़ा 3 इंच (inch) लंबा है। cm में इसकी लंबाई क्या होगी?

हल

हम जानते हैं कि 1 inch = 2.54 cm

इस समीकरण के आधार पर हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{1\,\text{inch}}{2.54\,\text{cm}} = 1 = \frac{2.54\,\text{cm}}{1\,\text{inch}}$$

अतः $\frac{1\,\text{inch}}{2.54\,\text{cm}}$ और $\frac{2.54\,\text{cm}}{1\,\text{inch}}$ दोनों 1 के बराबर हैं। इन दोनों को **इकाई गुणक** कहते हैं। यदि किसी संख्या का गुण इन इकाई गुणकों (अर्थात् 1) से किया जाए, तो वह परिवर्तित नहीं होगी। मान लीजिए कि ऊपर दिए गए 3 का गुणा इकाई गुणक से किया जाता है। अतः

$$3\text{ in} = 3\text{ in} \times \frac{2.54\,\text{cm}}{1\,\text{inch}} = 3 \times 2.54\,\text{cm} = 7.62\,\text{cm}$$

यहाँ उस इकाई गुणक से गुणा किया जाता है (ऊपर $\frac{2.54\,\text{cm}}{1\,\text{in}}$ से), जिससे वांछित मात्रक प्राप्त हो जाएँ, अर्थात् गुणक के अंश में वह मात्रक होना चाहिए, जो परिणाम में प्राप्त हो।

ऊपर दिए गए उदाहरण में आप देख सकते हैं कि मात्रकों के साथ भी संख्याओं की तरह काम किया जा सकता है। उन्हें काटा जा सकता है और भाग, गुणा, वर्ग आदि किया जा सकता है। आइए, कुछ और उदाहरण देखें।

उदाहरण

एक जग में 2L दूध है। दूध का आयतन m^3 में परिकलित कीजिए।

हल

हम जानते हैं कि $1\text{L} = 1000\,\text{cm}^3$

और $1\,\text{m} = 100\,\text{cm}$

जिससे $\frac{1\,\text{m}}{100\,\text{cm}} = 1 = \frac{100\,\text{cm}}{1\,\text{m}}$ प्राप्त होता है।

इन इकाई गुणकों से m^3 प्राप्त करने के लिए पहले इकाई गुणक का घन लेना पड़ता है।

$$\left(\frac{1\,\text{m}}{100\,\text{cm}}\right)^3 = (1)^3 = 1 = \frac{1\,\text{m}^3}{10^6\,\text{cm}^3}$$

अब $2\text{L} = 2 \quad 1000\,\text{cm}^3$

इसे इकाई गुणक से गुणा करने पर हम पाते हैं

$$2 \times 1000\,\text{cm}^3 \times \frac{1\,\text{m}^3}{10^6\,\text{cm}^3} = \frac{2\,\text{m}^3}{10^3} = 2 \times 10^{-3}\,\text{m}^3$$

उदाहरण

2 दिनों में कितने सेकंड (s) होते हैं?

हल

हम जानते हैं कि 1 दिन (day) = 24 घंटे (h)

या $\frac{1\,\text{day}}{24\,\text{h}} = 1 = \frac{24\,\text{h}}{1\,\text{day}}$ और $1\text{h} = 60\,\text{min}$

या $\frac{1\text{h}}{60\,\text{min}} = 1 = \frac{60\,\text{min}}{1\text{h}}$

अतः दो दिनों को सेकंड में परिवर्तित करने के लिए

2 दिन – – – – – – = – – – – – – – s

इकाई गुणकों को एक ही चरण में श्रेणीबद्ध रूप से इस प्रकार गुणा किया जा सकता है–

$$2\text{day} \times \frac{24\,\text{h}}{1\,\text{day}} \times \frac{60\,\text{min}}{1\,\text{h}} \times \frac{60\,\text{s}}{1\,\text{min}}$$

$$= 2 \times 24 \times 60 \times 60\,\text{s} = 172800\,\text{s}$$

1.5 रासायनिक संयोजन के नियम

तत्त्वों के संयोजन से यौगिकों का बनाना निम्नलिखित पाँच मूल नियमों के अंतर्गत होता है–

1.5.1 द्रव्यमान-संरक्षण का नियम

इस नियम के अनुसार द्रव्य न तो बनाया जा सकता है, और न ही नष्ट किया जा सकता है।

आंतोएन लावूसिए
(1743–1794)

इस नियम को आंतोएन लावूसिए ने सन् 1789 में दिया था। उन्होंने दहन अभिक्रियाओं का प्रायोगिक अध्ययन ध्यान- पूर्वक किया और फिर ऊपर दिए गए निष्कर्ष पर पहुँचे कि किसी भौतिक एवं रासायनिक परिवर्तन में कुल द्रव्यमान में कोई परिवर्तन नहीं होता। रसायन विज्ञान की बाद की कई संकल्पनाएँ इसी पर आधारित हैं। वास्तव में अभिकर्मकों और उत्पादों के द्रव्यमानों के यथार्थपरक मापनों और लावूसिए द्वारा प्रयोगों को ध्यानपूर्वक करने के कारण ऐसा संभव हुआ।

© NCERT not to be republished

1.5.2 स्थिर अनुपात का नियम

जोसेफ प्राउस्ट
(1754–1826)

यह नियम फ्रान्सीसी रसायनज्ञ जोसेफ प्राउस्ट ने दिया था। उनके अनुसार, **किसी यौगिक में तत्त्वों के द्रव्यमानों का अनुपात सदैव समान होता है।**

प्राउस्ट ने क्यूप्रिक कार्बोनेट के दो नमूनों के साथ प्रयोग किया, जिनमें से एक प्राकृतिक और दूसरा संश्लेषित था। उन्होंने पाया कि इन दोनों नमूनों में तत्त्वों का संघटन समान था, जैसा नीचे दिया गया है।

नमूना	ताँबे का प्रतिशत	कार्बन का प्रतिशत	ऑक्सीजन का प्रतिशत
प्राकृतिक	51.35	9.74	38.91
संश्लेषित	51.35	9.74	38.91

अतः उन्होंने निष्कर्ष निकाला कि स्रोत पर निर्भर न करते हुए किसी यौगिक में उपस्थित तत्त्व के द्रव्यमान समान अनुपात में पाए जाते हैं। इस नियम को कई प्रयोगों द्वारा सत्यापित किया जा चुका है। इसे कभी-कभी '**निश्चित संघटन का नियम**' भी कहा जाता है।

1.5.3 गुणित अनुपात का नियम

जोसेफ लुइस गै-लुसैक

यह नियम डाल्टन द्वारा सन् 1803 में दिया गया। इस नियम के अनुसार, **यदि दो तत्त्व संयोजित होकर एक से अधिक यौगिक बनाते हैं, तो एक तत्त्व के साथ दूसरे तत्त्व के संयुक्त होने वाले द्रव्यमान छोटे पूर्णांकों के अनुपात में होते हैं।**

उदाहरण के लिए – हाइड्रोजन ऑक्सीजन के साथ संयुक्त होकर दो यौगिक (जल और हाइड्रोजन परऑक्साइड) बनाती है।

हाइड्रोजन + ऑक्सीजन → जल
2 g 16 g 18 g

हाइड्रोजन + ऑक्सीजन → हाइड्रोजन परऑक्साइड
2 g 32 g 34 g

यहाँ ऑक्सीजन के द्रव्यमान (अर्थात् 16 g और 32 g), जो हाइड्रोजन के निश्चित द्रव्यमान (2g) के साथ संयुक्त होते हैं, एक सरल अनुपात 16:32 या 1:2 में होते हैं।

1.5.4 गै-लुसैक का गैसीय आयतनों का नियम

यह नियम गै-लुसैक द्वारा सन् 1808 में दिया गया। उन्होंने पाया कि जब रासायनिक अभिक्रियाओं में गैसें संयुक्त होती हैं या बनती हैं, तो उनके आयतन सरल अनुपात में होते हैं, बशर्ते सभी गैसें समान ताप और दाब पर हों।

अतः हाइड्रोजन के 100 mL ऑक्सीजन के 50 mL के साथ संयुक्त होकर 100 mL जल-वाष्प देते हैं।

हाइड्रोजन + ऑक्सीजन → जल
100 mL 50 mL 100 mL

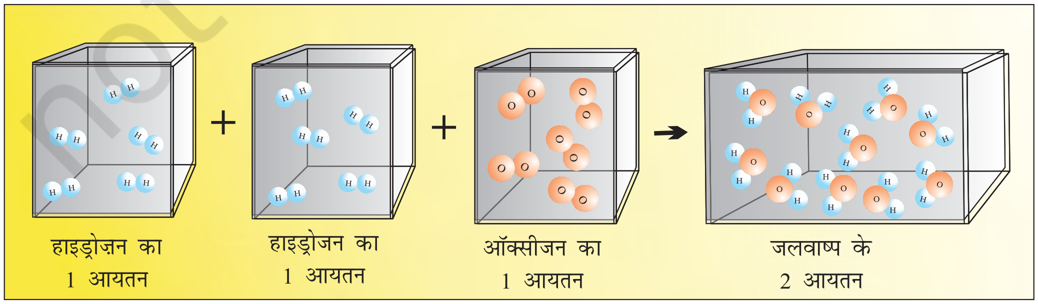
अतः हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के आयतन (जो आपस में संयुक्त, अर्थात् 100 mL और 50 mL होते हैं) आपस में सरल अनुपात 2:1 में होते हैं।

गै-लुसैक के आयतन संबंधों के पूर्णांक अनुपातों की खोज वास्तव में आयतन के संदर्भ में 'स्थिर अनुपात का नियम' है। पहले बताया गया स्थिर अनुपात का नियम द्रव्यमान के संदर्भ में है। गै-लुसैक के कार्य की परिपर्ण सन् 1811 में आवोगाद्रो के द्वारा की गई।

1.5.5 आवोगाद्रो का नियम

आवोगाद्रो
(1776–1856)

सन् 1811 में आवोगाद्रो ने प्रस्तावित किया कि समान ताप और दाब पर सभी गैसों के समान आयतनों में अणुओं की संख्या समान होनी चाहिए। आवोगाद्रो ने परमाणुओं और अणुओं के बीच अंतर की व्याख्या की, जो आज आसानी से समझ में आती है। यदि हम हाइड्रोजन और ऑक्सीजन की जल बनाने की अभिक्रिया को दुबारा देखें, तो यह कह सकते हैं कि हाइड्रोजन के दो आयतन और ऑक्सीजन का एक आयतन आपस में संयुक्त होकर जल के दो आयतन देते हैं और ऑक्सीजन लेशमात्र भी नहीं बचती है। चित्र 1.9 में ध्यान दीजिए कि प्रत्येक



चित्र 1.9 हाइड्रोजन के दो आयतन ऑक्सीजन के एक आयतन के साथ अभिक्रिया करके जल के दो आयतन बनाते हैं

© NCERT not to be republished

डिब्बे में अणुओं की संख्या समान है। वास्तव में आवोगाद्रो ने इन परिणामों की व्याख्या अणुओं को बहुपरमाणुक मानकर की।

यदि हाइड्रोजन और ऑक्सीजन को द्वि-परमाणुक माना जाता जैसा अभी है, तो ऊपर दिए गए परिणामों को समझना काफी आसान है। परंतु उस समय डाल्टन और कई अन्य लोगों का यह मत था कि एक जैसे परमाणु आपस में संयुक्त नहीं हो सकते और हाइड्रोजन या ऑक्सीजन के दो परमाणुओं वाले अणु उपस्थित नहीं हो सकते। आवोगाद्रो का प्रस्ताव फ्रांसीसी में (*Journal de Physique* में) प्रकाशित हुआ। सही होने के बाद भी इस मत को बहुत बढ़ावा नहीं मिला।

लगभग 50 वर्षों के बाद (सन् 1860 में) जर्मनी (कार्ल्सरूह) में रसायन विज्ञान पर प्रथम अंतर्राष्ट्रीय सम्मेलन आहूत हुआ, ताकि कई मतों को सुलझाया जा सके। उसमें स्तेनिस्लाओ केनिज़ारो ने रसायन-दर्शन पर विचार प्रस्तुत करते समय आवोगाद्रो के कार्य के महत्त्व पर बल दिया।

1.6 डाल्टन का परमाणु सिद्धांत

हालाँकि द्रव्य के छोटे अविभाज्य कणों, जिन्हें एटोमोस (atomos) अर्थात् 'अविभाज्य' कहा जाता था, द्वारा बने होने के विचार की उत्पत्ति ग्रीक दर्शनशास्त्री डिमेक्रिट्स (460-370 BC) के समय हुई, परंतु कई प्रायोगिक अध्ययनों (जिन्होंने उपरोक्त नियमों को जन्म दिया) के फलस्वरूप इस पर फिर से विचार किया जाने लगा।

जॉन डाल्टन (1776-1884)

सन् 1808 में डाल्टन ने रसायन-दर्शनशास्त्र की एक नई पद्धति (A New System of Chemical Philosophy) प्रकाशित की, जिसमें उन्होंने निम्नलिखित तथ्य प्रस्तावित किए–

(क) द्रव्य अविभाज्य परमाणुओं से बना है।

(ख) किसी दिए हुए तत्त्व के सभी परमाणुओं के एक समान द्रव्यमान सहित एक समान गुणधर्म होते हैं। विभिन्न तत्त्वों के परमाणु द्रव्यमान में भिन्न होते हैं।

(ग) एक से अधिक तत्त्वों के परमाणुओं के निश्चित अनुपात में संयोजन से यौगिक बनते हैं।

(घ) रासायनिक अभिक्रियाओं में परमाणु पुनर्व्यवस्थित होते हैं। रासायनिक अभिक्रियाओं में न तो उन्हें बनाया जा सकता है, न नष्ट किया जा सकता है।

डाल्टन के इस सिद्धांत से रासायनिक संयोजन के नियमों की व्याख्या की जा सकी। यद्यपि इससे गैसीय आयतनों के नियम की व्याख्या नहीं की जा सकी । यह परमाणुओं के संयोजन के कारण भी नहीं बता सका। जिसकी बाद में अन्य वैज्ञानिकों ने व्याख्या की।

1.7 परमाणु द्रव्यमान और आण्विक द्रव्यमान

परमाणुओं और अणुओं से परिचित होने के पश्चात् अब यह समझना उचित होगा कि परमाणु द्रव्यमान और आण्विक द्रव्यमान से हम क्या समझते हैं।

1.7.1 परमाणु द्रव्यमान

परमाणु द्रव्यमान, अर्थात् किसी परमाणु का द्रव्यमान वास्तव में बहुत कम होता है, क्योंकि परमाणु अत्यंत छोटे होते हैं। आज सही-सही परमाणु द्रव्यमान ज्ञात करने की बेहतर तकनीकें (जैसे– द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति) हमारे पास उपलब्ध हैं। परंतु जैसा पहले बताया गया है, उन्नीसवीं शताब्दी में वैज्ञानिक एक परमाणु का द्रव्यमान दूसरे के सापेक्ष प्रायोगिक रूप से निर्धारित कर सकते थे। हाइड्रोजन परमाणु को सबसे हल्का होने के कारण स्वेच्छ रूप से 1 द्रव्यमान (बिना किसी मात्रक के) दिया गया और बाकी सभी तत्त्वों के परमाणुओं के द्रव्यमान उसके सापेक्ष दिए गए, परंतु परमाणु द्रव्यमानों की वर्तमान पद्धति कार्बन-12 मानक पर आधारित है। इसे सन् 1961 में स्वीकृत किया गया। यहाँ कार्बन-12 का एक समस्थानिक है, जिसे ^{12}C से निरूपित किया जाता है इसे 12 परमाणु-द्रव्यमान मात्रक (atomic mass unit-amu) मान दिया गया है। बाकी सभी तत्त्वों के परमाणुओं के द्रव्यमान इसे मानक मानकर इसके सापेक्ष दिए जाते हैं। एक परमाणु द्रव्यमान मात्रक को एक कार्बन-12 परमाणु के द्रव्यमान के $\frac{1}{12}$ वें भाग के रूप में परिभाषित किया जाता है। और 1 amu = 1.66056×10^{-24}g

हाइड्रोजन के एक परमाणु का द्रव्यमान

$$= 1.6736 \times 10^{-24} g$$

अतः amu के पदों में हाइड्रोजन परमाणु का द्रव्यमान

$$= \frac{1.6736 \times 10^{-24} g}{1.66056 \times 10^{-24} g}$$

$$= 1.0078 \text{ u}$$

$$= 1.0080 \text{ u}$$

इसी प्रकार, ऑक्सीजन -16(^{16}O) परमाणु का द्रव्यमान 15.995 amu होगा।

आजकल amu के स्थान पर u का प्रयोग किया जाता है, जिसे **'एकीकृत द्रव्यमान'** (unified mass) कहा जाता है।

जब हम गणनाओं के लिए परमाणु द्रव्यमानों का प्रयोग करते हैं, तो वास्तव में हम औसत परमाणु द्रव्यमानों का उपयोग करते हैं, जिनका वर्णन नीचे किया जा रहा है।

1.7.2 औसत परमाणु द्रव्यमान

प्रकृति में अनेक तत्त्व एक से अधिक समस्थानिकों के रूप में पाए जाते हैं। जब हम इन समस्थानिकों की उपस्थिति और उनकी आपेक्षिक बाहुल्यता (प्रतिशत-उपलब्धता) को ध्यान में रखते हैं, तो किसी तत्त्व का औसत परमाणु द्रव्यमान परिकलित किया जा सकता है। उदाहरण के लिए कार्बन के तीन समस्थानिक होते हैं, जिनकी आपेक्षिक बाहुल्यताएँ और द्रव्यमान इस सारणी में उनके सामने दर्शाए गए हैं –

समस्थानिक	आपेक्षिक बाहुल्यत (%)	परमाणु द्रव्यमान (u)
^{12}C	98.892	12
^{13}C	1.108	13.00335
^{14}C	2×10^{-10}	14.00317

ऊपर दिए गए आँकड़ों से कार्बन का औसत परमाणु द्रव्यमान इस प्रकार प्राप्त होगा–

औसत परमाणु द्रव्यमान

$= (0.98892)\,(12\text{ u}) + (0.01108) \times (13.00335\text{ u})$

$+ (2 \times 10^{-10})\,(14.003.17\text{ u}) = 12.011\text{ u}$

इसी प्रकार, अन्य तत्त्वों के लिए भी औसत परमाणु द्रव्यमान परिकलित किए जा सकते हैं। तत्त्वों की आवर्त सारणी में विभिन्न तत्त्वों के लिए दिए गए परमाणु द्रव्यमान उन तत्त्वों के औसत परमाणु द्रव्यमान होते हैं।

1.7.3 आण्विक द्रव्यमान

किसी अणु का आण्विक द्रव्यमान उसमें उपस्थित विभिन्न तत्त्वों के परमाणु द्रव्यमानों का योग होता है। इसे प्रत्येक तत्त्व के परमाणु द्रव्यमान और उपस्थित परमाणुओं की संख्या के गुणनफलों के योग द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। उदाहरण के लिए – मेथेन (जिसमें एक कार्बन परमाणु और चार हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होते हैं) का आण्विक द्रव्यमान इस प्रकार प्राप्त किया जा सकता है–

मेथैन (CH_4) का आण्विक द्रव्यमान

$= (12.011\text{u}) + 4\,(1.008\text{ u}) = 16.043\text{ u}$

इसी प्रकार, जल (H_2O) का आण्विक द्रव्यमान =

$2 \times$ हाइड्रोजन का परमाणु द्रव्यमान $+ 1 \times$ ऑक्सीजन का परमाणु द्रव्यमान

$= 2\,(1.008\text{ u}) + 16\text{ u} = 18.02\text{ u}$

उदाहरण 1.1

ग्लूकोस ($C_6H_{12}O_6$) अणु का आण्विक द्रव्यमान परिकलित कीजिए।

हल

ग्लूकोस ($C_6H_{12}O_6$) का आण्विक द्रव्यमान =

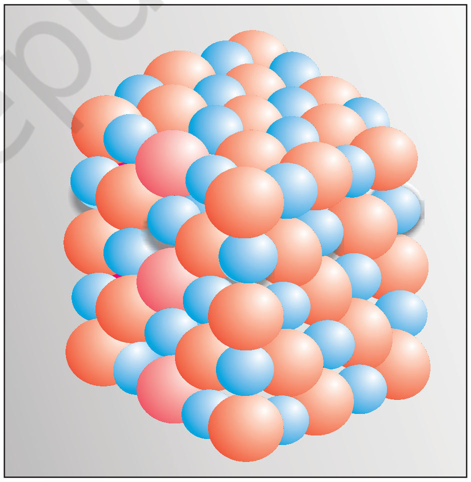
$6\,(12.011\text{u}) + 12\,(1.008\text{ u}) + 6\,(16.00\text{ u})$

$= (72.066\text{ u}) + (12.096\text{ u}) + (96.00\text{ u})$

$= 180.162\text{ u}$

1.7.4 सूत्र-द्रव्यमान

कुछ पदार्थों (जैसे – सोडियम क्लोराइड) में उनकी घटक इकाइयों के रूप में अणु अलग से उपस्थित नहीं होते। ऐसे यौगिकों में धनात्मक (सोडियम आयन) और ऋणात्मक (क्लोराइड आयन) कण त्रिविमीय संरचना चित्र 1.10 के अनुसार व्यवस्थित रहते हैं। यह ध्यान देने योग्य है कि सोडियम क्लोराइड में एक सोडियम आयन छः क्लोराइड आयनों से घिरा रहता है और एक क्लोराइड आयन भी छः सोडियम आयनों से घिरा रहता है।



चित्र 1.10 सोडियम क्लोराइड में Na^+ और Cl^- आयनों की व्यवस्था

इस प्रकार, सूत्र (जैसे – NaCl) का प्रयोग सूत्र-द्रव्यमान परिकलित करने के लिए किया जाता है, न कि आण्विक द्रव्यमान के परिकलन के लिए, क्योंकि ठोस अवस्था में सोडियम क्लोराइड में अणु उपस्थित ही नहीं होते। अतः सोडियम क्लोराइड का सूत्र द्रव्यमान =

सोडियम का परमाणु द्रव्यमान + क्लोरीन का परमाणु द्रव्यमान

$= 23.0\text{ u} + 35.5\text{ u} = 58.5\text{ u}$

© NCERT not to be republished

1.8 मोल-संकल्पना और मोलर द्रव्यमान

परमाणु और अणु आकार में अत्यंत छोटे होते हैं, परंतु किसी पदार्थ की बहुत कम मात्रा में भी उनकी संख्या बहुत अधिक होती है। इतनी बड़ी संख्याओं के साथ काम करने के लिए सुविधाजनक परिमाण के एक मात्रक की आवश्यकता होती है।

जिस प्रकार हम 12 वस्तुओं के लिए 'एक दर्जन', 20 वस्तुओं के लिए 'एक स्कोर' (Score, समंक) और 144 वस्तुओं के लिए 'एक ग्रोस' (gross) का प्रयोग करते हैं, उसी प्रकार अतिसूक्ष्म स्तर पर कणों (जैसे- परमाणुओं, अणुओं, कणों, इलेक्ट्रॉनों आदि) को गिनने के लिए मोल का उपयोग किया जाता है।

SI मात्रकों में मोल (संकेत– mol) को किसी पदार्थ की मात्रा व्यक्त करने के लिए सात आधार राशियों में सम्मिलित किया गया था।

मोल (mole) जिसका संकेत मोल (mol) है, पदार्थ की मात्रा का SI मात्रक है। एक मोल में ठीक $6.02214076 \times 10^{23}$ ही मूलभूत कण होते हैं। यह संख्या, आवोगाद्रो स्थिरांक, N_A का नियत संख्यात्मक मान होता है जब उसे mol^{-1} मात्रक में व्यक्त किया जाता है और इसे आवोगाद्रो संख्या कहा जाता है। किसी निकाय के पदार्थ की मात्रा, संकेत n, विशिष्ट मूल कणों की संख्या का आमाप होती है। ये मूल कण एक परमाणु, अणु, आयन, इलेक्ट्रॉन, कोई अन्य कण या कणों का विशिष्ट समूह हो सकते हैं। यहाँ यह ध्यान देने की बात है कि किसी पदार्थ के एक मोल में कणों की संख्या सदैव समान होगी, भले ही वह कोई भी पदार्थ हो। इस संख्या के सही निर्धारण के लिए कार्बन –12 परमाणु का द्रव्यमान, द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी द्वारा ज्ञात किया गया, जिसका मान 1.992648×10^{-23}g प्राप्त हुआ। कार्बन के 1 मोल का द्रव्यमान 12 g होता है, अतः कार्बन के 1 मोल में परमाणुओं की संख्या इस प्रकार होगी –

$$\frac{12\text{g} / \text{mol}\ ^{12}\text{C}}{1.992648 \times 10^{-23}\text{g} / ^{12}\text{C}} \text{ परमाणु}$$

$$= 6.0221367 \times 10^{23} \text{ परमाणु प्रति मोल}$$

1 मोल में कणों की संख्या इतनी महत्त्वपूर्ण है कि इसे एक अलग नाम और संकेत दिया गया, जिसे (आमीदियो आवोगाद्रो के सम्मान में) **'आवोगाद्रो स्थिरांक' अथवा 'आवोगाद्रो संख्या'** कहते हैं और N_A से व्यक्त करते हैं।

इस संख्या के बड़े परिमाण को अनुभव करने के लिए इसे दस की घात का उपयोग किए बिना आने वाले सभी शून्यों के साथ इस प्रकार लिखें –

6 022 136 700 00 00 00 00 00 00 00

अतः किसी पदार्थ के 1 मोल में दी गई पूर्वोक्त संख्या के बराबर कण (परमाणु, अणु या कोई अन्य कण) होंगे। अतः हम यह कह सकते हैं कि

1 मोल हाइड्रोजन परमाणु = 6.022×10^{23} हाइड्रोजन परमाणु

1 मोल जल-अणु = 6.022×10^{23} जल-अणु

1 मोल सोडियम क्लोराइड = सोडियम क्लोराइड की 6.022×10^{23} सूत्र इकाइयाँ

चित्र 1.11 में विभिन्न पदार्थों के 1 मोल को दर्शाया गया है।

चित्र 1.11 विभिन्न पदार्थों का एक मोल

मोल को परिभाषित करने के बाद किसी पदार्थ या उसके घटकों के एक मोल के द्रव्यमान को आसानी से ज्ञात किया जा सकता है। **किसी पदार्थ के एक मोल के ग्राम में व्यक्त द्रव्यमान को उसका 'मोलर द्रव्यमान' कहते हैं।**

ग्राम में व्यक्त मोलर द्रव्यमान संख्यात्मक रूप से परमाणु द्रव्यमान/आण्विक द्रव्यमान/सूत्र द्रव्यमान के बराबर होता है।

अतः जल का मोलर द्रव्यमान = 18.02 g mol^{-1}

सोडियम क्लोराइड का मोलर द्रव्यमान = 58.5 g mol^{-1}

1.9 प्रतिशत-संघटन

अभी तक हम किसी नमूने में उपस्थित कणों की संख्या के बारे में चर्चा कर रहे थे, परंतु कई बार किसी यौगिक में किसी विशेष तत्त्व के प्रतिशत की जानकारी की आवश्यकता होती है। मान लीजिए कि आपको कोई अज्ञात या नया यौगिक दिया गया है। आप पहले यह प्रश्न पूछेंगे कि इसका सूत्र क्या है या इसके घटक कौन-कौन से हैं और वे किस अनुपात में उपस्थित हैं? ज्ञात यौगिकों के लिए भी इस जानकारी से यह पता लगाने में सहायता मिलती है कि क्या दिए गए नमूने में तत्त्वों का वही प्रतिशत है, जो शुद्ध नमूने में होना चाहिए। दूसरे शब्दों में– इन आँकड़ों के विश्लेषण से यह जानने में सहायता मिलती है कि दिया गया नमूना शुद्ध है या नहीं।

© NCERT not to be republished

आइए, जल (H_2O) का उदाहरण लेकर इसे समझें। चूँकि जल में हाइड्रोजन और ऑक्सीजन उपस्थित होती हैं, अतः इन तत्त्वों का प्रतिशत-संघटन इस प्रकार परिकलित किया जा सकता है–

किसी तत्त्व का द्रव्यमान प्रतिशत

$$= \frac{\text{यौगिक में उस तत्त्व का द्रव्यमान} \times 100}{\text{यौगिक का मोलर द्रव्यमान}}$$

जल का मोलर द्रव्यमान = 18.02 g

हाइड्रोजन का द्रव्यमान प्रतिशत $= \frac{2 \times 1.008}{18.02} \times 100$

= 11.18

ऑक्सीजन का द्रव्यमान प्रतिशत $= \frac{16.00}{18.02} \times 100$

= 88.79

आइए, एक और उदाहरण लें। एथेनॉल में कार्बन, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन का द्रव्यमान प्रतिशत कितना है?

एथेनॉल का आण्विक सूत्र $= C_2H_5OH$

एथेनॉल का मोलर द्रव्यमान $= (2 \times 12.01 + 6 \times 1.008 + 16.00)g = 46.068g$

कार्बन का द्रव्यमान प्रतिशत $= \frac{24.02g}{46.068} \times 100 = 52.14\%$

हाइड्रोजन का द्रव्यमान प्रतिशत

$$= \frac{6.048g}{46.068g} \times 100 = 13.13\%$$

ऑक्सीजन का द्रव्यमान प्रतिशत

$$= \frac{15.9994g}{46.068g} \times 100 = 34.728\%$$

द्रव्यमान-प्रतिशत के परिकलनों को समझने के बाद अब हम यह देखें कि प्रतिशत-संघटन आँकड़ों से क्या जानकारी प्राप्त की जा सकती है।

1.9.1 मूलानुपाती सूत्र और आण्विक सूत्र

मूलानुपाती सूत्र किसी यौगिक में उपस्थित विभिन्न परमाणुओं के सरलतम पूर्ण संख्या-अनुपात को व्यक्त करता है, जबकि आण्विक सूत्र किसी यौगिक के अणु में उपस्थित विभिन्न प्रकार के परमाणुओं की सही संख्या को दर्शाता है।

यदि किसी यौगिक में उपस्थित सभी तत्त्वों का द्रव्यमान-प्रतिशत ज्ञात हो, तो उसका मूलानुपाती सूत्र निर्धारित किया जा सकता है। यदि मोलर द्रव्यमान ज्ञात हो, तो मूलानुपाती सूत्र से आण्विक सूत्र ज्ञात किया जा सकता है। इन चरणों को उदाहरण 1.2 में द्वारा दर्शाया गया है–

उदाहरण 1.2

एक यौगिक में 4.07% हाइड्रोजन, 24.27% कार्बन और 71.65% क्लोरीन है। इसका मोलर द्रव्यमान 98.96g है। इसके मूलानुपाती सूत्र और आण्विक सूत्र क्या होंगे?

हल

चरण-1 द्रव्यमान-प्रतिशत को ग्राम में परिवर्तित करना चूँकि हमारे पास द्रव्यमान-प्रतिशत उपलब्ध है, अतः 100 g यौगिक को मानकर परिकलन करना सुविधाजनक होगा। इस प्रकार, ऊपर दिए गए यौगिक के 100 g प्रतिदर्श में 4.07 g हाइड्रोजन, 24.27 g कार्बन 71.65 g क्लोरीन उपस्थित है।

चरण-2 प्रत्येक तत्त्व को मोलों की संख्या में परिवर्तित करना

ऊपर प्राप्त तत्वों के द्रव्यमानों को क्रमशः उन्हीं तत्वों के परमाणु-द्रव्यमान से विभाजित कीजिए। इससे यौगिक में उपस्थित घटकों के मोलों की संख्या प्राप्त हो जाती है।

हाइड्रोजन के मोलों की संख्या $= \frac{4.07g}{1.008g} = 4.04$

कार्बन के मोलों की संख्या $= \frac{24.27g}{12.01g} = 2.021$

क्लोरीन के मोलों की संख्या $= \frac{71.65\,g}{35.453\,g} = 2.021$

चरण-3 ऊपर प्राप्त प्रत्येक मोल संख्या को उनमें से सबसे छोटी संख्या से विभाजित करना

चूँकि 2.021 सबसे छोटा मान है, अतः 2.021 से विभाजन करने पर H : C : Cl के लिए 2 : 1 : 1 अनुपात प्राप्त होता है।

यदि ये अनुपात पूर्ण संख्याएँ न हों, तो इन्हें उपयुक्त गुणांक से गुणा करके पूर्ण संख्याओं में परिवर्तित किया जा सकता है।

चरण-4 सभी तत्त्वों के संकेत लिखकर क्रमशः ऊपर प्राप्त संख्याओं को उसके साथ दर्शाकर मूलानुपाती सूत्र लिखिए।

अतः ऊपर दिए गए यौगिक का मूलानुपाती सूत्र CH_2Cl है।

चरण-5 आण्विक सूत्र लिखना

© NCERT not to be republished

(क) मूलानुपाती सूत्र द्रव्यमान निर्धारित करने के लिए मूलानुपाती सूत्र में उपस्थित सभी परमाणुओं के परमाणु द्रव्यमानों का योग कीजिए।

CH_2Cl के लिए, मूलानुपाती सूत्र द्रव्यमान

$= 12.01 + (2 \times 1.008) + 35.453 = 49.48 \text{ g}$

(ख) मोलर द्रव्यमान को मूलानुपाती सूत्र द्रव्यमान से विभाजित कीजिए।

$$\frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{\text{मूलानुपाती सूत्र द्रव्यमान}} = \frac{98.96 \text{ g}}{49.48 \text{ g}} = 2 = (n)$$

(ग) मूलानुपाती सूत्र को ऊपर प्राप्त n से गुणा करने पर आण्विक सूत्र प्राप्त होता है।

मूलानुपाती सूत्र CH_2Cl और $n = 2$ है।

अतः आण्विक सूत्र $C_2H_4Cl_2$ है।

1.10 स्टॉइकियोमीट्री और स्टॉइकियोमीट्रिक परिकलन

'स्टॉइकियोमीट्री' शब्द दो ग्रीक शब्दों – 'स्टॉकियोन' (stoicheion), जिसका अर्थ 'तत्त्व' है और मेट्रोन (metron), जिसका अर्थ 'मापना' है, से मिलकर बना है। अतः 'स्टॉइकियोमीट्री' के अंतर्गत रासायनिक अभिक्रिया में अभिक्रियकों और उत्पादों के द्रव्यमानों (या कभी-कभी आयतनों) का परिकलन आता है। यह समझने से पहले कि किसी रासायनिक अभिक्रिया में किसी अभिक्रियक की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी या कितना उत्पाद प्राप्त होगा, यह जान लें कि किसी दी गई रासायनिक अभिक्रिया के संतुलित रासायनिक समीकरण से क्या जानकारी प्राप्त होती है। आइए, मेथेन के दहन पर विचार करें। इस अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण इस प्रकार है –

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

यहाँ मेथेन और डाइऑक्सीजन को 'अभिक्रियक' या अभिकारक कहा जाता है और कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल को 'उत्पाद' कहते हैं। ध्यान दीजिए कि ऊपरोक्त अभिक्रिया में सभी अभिक्रियक और उत्पाद गैसें हैं और इसे उनके सूत्रों के बाद कोष्ठक में g अक्षर को लिखकर व्यक्त किया जाता है। इसी प्रकार, ठोसों और द्रवों के लिए क्रमशः (s) और (l) लिखे जाते हैं।

O_2 और H_2O के लिए गुणांक 2 को 'स्टॉइकियोमीट्रिक गुणांक' कहा जाता है। इसी प्रकार CH_4 और CO_2 दोनों के लिए यह गुणांक 1 है। ये गुणांक अभिक्रिया में भाग ले रहे या बनने वाले अणुओं की संख्या (या मोलों की संख्या) को व्यक्त करते हैं।

अतः ऊपर दी गई अभिक्रिया के अनुसार

- $CH_4(g)$ का एक मोल $O_2(g)$ के 2 मोलों के साथ अभिक्रिया करके एक मोल $CO_2(g)$ और 2 मोल $H_2O(g)$ देता है।
- $CH_4(g)$ का एक अणु $O_2(g)$ अणु के दो अणुओं के साथ अभिक्रिया करके $CO_2(g)$ का एक अणु और $H_2O(g)$ के दो अणु देता है।
- 22.7L $CH_4(g)$, 45.4L $O_2(g)$ के साथ अभिक्रिया द्वारा 22.7L $CO_2(g)$ और 45.4L $H_2O(g)$ देती है।
- 16 g$CH_4(g)$, 2×32g $O_2(g)$ के साथ अभिक्रिया करके 44g $CO_2(g)$ और 2×18g $H_2O(g)$ देती है। इन संबंधों के आधार पर दिए गए आँकड़ों को एक-दूसरे में इस प्रकार परिवर्तित किया जा सकता है –

द्रव्यमान ⇌ मोलों की संख्या ⇌ अणु की संख्या

$$\frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{आयतन}} = \text{घनत्व}$$

उदाहरण 1.3

16 g मेथेन के दहन से प्राप्त जल की मात्रा का परिकलन ग्राम में कीजिए।

हल

मेथेन के दहन का संतुलित समीकरण इस प्रकार है –

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

(i) 16g CH_4 एक मोल के बराबर है।

(ii) ऊपर दिए गए समीकरण से 1 मोल $CH_4(g)$ से $H_2O(g)$ के 2 मोल प्राप्त होते हैं।

2 मोल $H_2O = 2 \times (2 + 16)g = 2 \times 18g = 36g$

$$1 \text{ मोल } H_2O = 18g\ H_2O \Rightarrow \frac{18g\ H_2O}{1 \text{ मोल } H_2O} = 1$$

$$\text{अतः } 2 \text{ मोल } H_2O \times \frac{18g\ H_2O}{1 \text{ मोल } H_2O} = 2 \times 18g\ H_2O$$

$= 36g\ H_2O$

उदाहरण 1.4

मेथेन के कितने मोलों के दहन से $22g\,CO_2(g)$ प्राप्त की जाती है।

हल

रासायनिक समीकरण के अनुसार –

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$

$16g CH_4(g)$ से $44g CO_2(g)$ प्राप्त होती है।

($\because$ 1 मोल $CH_4(g)$ से 1 मोल $CO_2(g)$ प्राप्त होती है)

$CO_2(g)$ के मोलों की संख्या

$$= 22g\ CO_2(g) \times \frac{1\text{ मोल } CO_2(g)}{44g\ CO_2(g)}$$

$$= 0.5 \text{ मोल } CO_2(g)$$

अतः 0.5 मोल $CH_4(g)$ के दहन से 0.5 मोल $CO_2(g)$ प्राप्त होगी या 0.5 मोल $CH_4(g)$ से $22g\,CO_2(g)$ प्राप्त होगी।

1.10.1 सीमांत अभिकर्मक

कई बार अभिक्रियाओं में संतुलित समीकरण के अनुसार आवश्यक अभिक्रियकों की मात्राएँ उपस्थित नहीं होतीं। ऐसी स्थितियों में एक अभिक्रियक दूसरे की अपेक्षा अधिकता में उपस्थित होता है। जो अभिक्रियक कम मात्रा में उपस्थित होता है, वह कुछ देर बाद समाप्त हो जाता है। उसके बाद और आगे अभिक्रिया नहीं होती, भले ही दूसरे अभिक्रियक की कितनी ही मात्रा उपस्थित हो। अतः जो अभिक्रियक पहले समाप्त होता है, वह उत्पाद की मात्रा को सीमित कर देता है। इसलिए उसे 'सीमांत अभिकर्मक' (limiting reagent) कहते हैं। स्टॉइकियोमीट्रिक गणनाएं करते समय यह बात ध्यान में रखनी चाहिए ।

उदाहरण 1.5

50.00 kg $N_2(g)$ और 10.00 kg $H_2(g)$ को $NH_3(g)$ बनाने के लिए मिश्रित किया जाता है। प्राप्त $NH_3(g)$ की मात्रा का परिकलन कीजिए। इन स्थितियों में NH_3 उत्पादन के लिए सीमांत अभिक्रियक को पहचानिए।

हल

ऊपर दी गई अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण इस प्रकार है – $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

मोलों का परिकलन

$N_2(g)$ के मोलों की संख्या

$$= 50.0kg\,N_2 \times \frac{1000g\,N_2}{1kg\,N_2} \times \frac{1\text{ मोल } N_2}{28.0g\,N_2}$$

$$= 17.86 \times 10^2 \text{ मोल}$$

$H_2(g)$ के मोलों की संख्या

$$= 10.00kg\,H_2 \times \frac{1000g\,H_2}{1kg\,H_2} \times \frac{1\text{ मोल } H_2}{2.016g\,H_2}$$

$$= 4.96 \times 10^3 \text{ मोल}$$

ऊपर दिए गए समीकरण के अनुसार, अभिक्रिया के 1 मोल $N_2(g)$ के लिए 3 मोल $H_2(g)$ की आवश्यकता होती है। अतः 17.86×10^2 मोल के लिए आवश्यक $H_2(g)$ के मोलों की संख्या = 17.86×10^2 मोल

$$N_2 \times \frac{3\text{ मोल } H_2(g)}{1\text{ मोल } N_2(g)}$$

$$= 5.36 \times 10^3 \text{ मोल } H_2(g)$$

परंतु केवल 4.96×10^3 मोल $H_2(g)$ उपलब्ध है। अतः यहाँ $H_2(g)$ सीमांत अभिकर्मक है। अतः $NH_3(g)$ केवल उपलब्ध $H_2(g)$ की मात्रा (4.96×10^3 मोल) से ही प्राप्त होगी।

चूँकि 3 मोल $H_2(g)$ से 2 मोल $NH_3(g)$ उपलब्ध होती है, अतः 4.96×10^3 मोल

$$H_2(g) \times \frac{2\text{ मोल } NH_3(g)}{3\text{ मोल } N_2(g)} = 3.30 \times 10^3 \text{ मोल } NH_3(g)$$

इस प्रकार 3.30×10^3 मोल $NH_3(g)$ प्राप्त होगी। यदि इसे ग्राम (g) में परिवर्तित करना हो, तो इस प्रकार किया जाएगा – 1 मोल NH_3 (g) = 17.0 g NH_3 (g)

$$3.30 \times 10^3 \text{ मोल } NH_3(g) \times \frac{17.0\text{ g } NH_3(g)}{1\text{ मोल } NH_3(g)}$$

$$= 3.30 \times 10^3 \times 17(g) NH_3(g)$$

$$= 5.61 \times 0_4 g\ NH_3$$

$$= 56.1 kg\ NH_3(g)$$

© NCERT not to be republished

रासायनिक समीकरण संतुलित करना

द्रव्यमान संरक्षण के नियमानुसार, संतुलित रासायनिक समीकरण के दोनों ओर प्रत्येक तत्त्व के परमाणुओं की संख्या समान होती है। कई रासायनिक समीकरण 'जाँच और भूल-पद्धति से संतुलित किए जा सकते हैं। आइए, हम कुछ धातुओं और अधातुओं का संयोग कर ऑक्सीजन के साथ ऑक्साइड उत्पन्न करने की अभिक्रियाओं पर विचार करें –

$4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$ (क) संतुलित समीकरण

$2Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(s)$ (ख) संतुलित समीकरण

$P_4(s) + O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$ (ग) असंतुलित समीकरण

समीकरण (क) और (ख) संतुलित हैं, क्योंकि समीकरणों में तीर के दोनों ओर संबंधित धातु और ऑक्सीजन के परमाणुओं की संख्या समान है, परंतु समीकरण (ग) संतुलित नहीं है, क्योंकि इसमें फॉस्फोरस के परमाणु तो संतुलित हैं, परंतु ऑक्सीजन के परमाणुओं की संख्या तीर के दोनों ओर समान नहीं है। इसे संतुलित करने के लिए समीकरण में बाईं ओर ऑक्सीजन के पूर्व में 5 से गुणा करने पर ही समीकरण की दाईं ओर ऑक्सीजन के परमाणुओं की संख्या संतुलित होगी –

$P_4(s) + 5O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$ संतुलित समीकरण

आइए, अब हम प्रोपेन, C_3H_8 के दहन पर विचार करें। इस समीकरण को निम्नलिखित पदों में संतुलित किया जा सकता है –

पद 1. अभिक्रियकों और उत्पादों के सही सूत्र लिखिए। यहाँ प्रोपेन एवं ऑक्सीजन अभिक्रियक हैं और कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल उत्पाद हैं :

$C_3H_8(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$ असंतुलित समीकरण

पद 2. C परमाणुओं की संख्या संतुलित करें : चूँकि अभिक्रियक में तीन C परमाणु हैं, इसलिए दाईं ओर तीन CO_2 अणुओं का होना आवश्यक है।

$C_3H_8(g) + O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + H_2O(l)$

पद 3. H परमाणुओं की संख्या संतुलित करें : बाईं ओर अभिक्रियकों में आठ H परमाणु है, जल के हर अणु में दो H परमाणु हैं। इसलिए दाईं ओर H के 8 परमाणुओं के लिए जल के चार अणु होने चाहिए –

$C_3H_8(g) + O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O\ (l)$

पद 4. O परमाणुओं की संख्या संतुलित करें : दाईं ओर दस ऑक्सीजन परमाणु ($3 \times 2 = 6, CO_2$ में तथा $4 \times 1 = 4$ जल में) अतः दस ऑक्सीजन परमाणुओं के लिए पाँच O_2 अणुओं की आवश्यकता होगी।

$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$

पद 5. जाँच करें कि अंतिम समीकरणों में प्रत्येक तत्त्व के परमाणुओं की संख्या संतुलित है : समीकरण में दोनों ओर 3 कार्बन परमाणु, 8 हाइड्रोजन परमाणु और 10 ऑक्सीजन परमाणु हैं।

ऐसे सभी समीकरणों, जिनमें सभी अभिक्रियकों तथा उत्पादों के लिए सही सूत्रों का उपयोग हुआ हो, संतुलित किया जा सकता है। हमेशा ध्यान रखें कि समीकरण संतुलित करने के लिए अभिक्रियकों और उत्पादों के सूत्रों में पादांक (subscript) नहीं बदले जा सकते।

1.10.2 विलयनों में अभिक्रियाएँ

प्रयोगशाला में अधिकांश अभिक्रियाएँ विलयनों में की जाती हैं। अतः यह जानना महत्त्वपूर्ण होगा कि जब कोई पदार्थ विलयन के रूप में उपस्थित होता है, तब उसकी मात्रा किस प्रकार व्यक्त की जाती है। किसी विलयन की सांद्रता या उसके दिए गए आयतन में उपस्थित पदार्थ की मात्रा निम्नलिखित रूप में व्यक्त की जा सकती है –

1. द्रव्यमान - प्रतिशत या भार-प्रतिशत (w/w%)
2. मोल-अंश
3. मोलरता
4. मोललता

आइए, अब इनके बारे में विस्तार से जानें।

1. द्रव्यमान-प्रतिशत

इसे निम्नलिखित संबंध द्वारा ज्ञात किया जाता है–

$$\frac{\text{विलेय का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का द्रव्यमान}} \times 100$$

2. मोल-अंश

यह किसी विशेष घटक के मोलों की संख्या और विलयन के मोलों की कुल संख्या की अनुपात होता है। यदि कोई पदार्थ A किसी पदार्थ B में घुलता है और उनके मोलों की

© NCERT not to be republished

संख्या क्रमश : n_A और n_B हो, तो उनके मोल अंश इस प्रकार व्यक्त किए जाएँगे –

A का मोल–अंश

$$= \frac{\text{A के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन के मोलों की संख्या}} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

B का मोल–अंश

$$= \frac{\text{B के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन के मोलों की संख्या}} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

उदाहरण 1.6

किसी पदार्थ A के 2g को 18g जल में मिलाकर एक विलयन प्राप्त किया जाता है। विलेय (A) का द्रव्यमान प्रतिशत परिकलित कीजिए।

हल

$$\text{A का द्रव्यमान प्रतिशत} = \frac{\text{A का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का द्रव्यमान}} \times 100$$

$$= \frac{2\text{g}}{2\text{g A} + 18\text{g जल}} \times 100 = \frac{2\text{g}}{20\text{g}} \times 100 = 10\%$$

3. मोलरता

यह सबसे अधिक प्रयुक्त मात्रक है। इसे M द्वारा व्यक्त किया जाता है। **यह किसी विलेय की 1L विलयन में उपस्थित मोलों की संख्या होती है।** अत:

$$\text{मोलरता (M)} = \frac{\text{विलयन के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

मान लीजिए कि हमारे पास किसी पदार्थ (जैसे – NaOH) का 1M विलयन है और हम उससे 0.2 M वाला विलयन प्राप्त करना चाहते हैं।

1 M NaOH का अर्थ है कि विलयन के 1L में 1 मोल NaOH उपस्थित है। 0.2 M विलयन के लिए हमें IL विलयन में 0.2 मोल NaOH की आवश्यकता होगी। अत: NaOH के 1M विलयन से NaOH का 0.2 M विलयन बनाने के लिए हमें 1M NaOH विलयन का वह आयतन लेना होगा जिसमें 0.2 M NaOH उपस्थित हो और इसे जल द्वारा तनुकरण करके 1 L विलयन बनाना होगा। अब सांद्र 1M NaOH का कितना आयतन लिया जाए, जिसमें 0.2 मोल NaOH उपस्थित हो, इसका परिकलन अग्रलिखित रूप में किया जा सकता है –

यदि 1 L या 1000 mL आयतन में 1 मोल उपस्थित है, तब 0.2 मोल उपस्थित होगा–

$$\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ मोल}} \times 0.2 \text{ मोल} = 200 \text{ mL आयतन में}$$

अत: 1 M NaOH के 200 mL लेकर उसमें उतना जल मिलाया जाता है, ताकि आयतन 1L के बराबर हो जाए।

ऐसी गणनाओं में सामान्य सूत्र $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ का भी प्रयोग किया जाता है, जहाँ M तथा V क्रमश: मोलरता तथा आयतन हैं। यहाँ M_1=0.2; V_1=1000 mL तथा M_2=1.0; इन सभी मानों को सूत्र में रखकर V_2 को इस प्रकार ज्ञात किया जा सकता है–

$$0.2 \text{ M} \times 1000 \text{ mL} = 1.0 \text{ M} \times V_2$$

$$\therefore V_2 = \frac{0.2\text{M} \times 1000 \text{ mL}}{1.0 \text{ M}} = 200 \text{ mL}$$

ध्यान दीजिए कि 200 mL में घुले (NaOH) के मोलों की संख्या 0.2 थी और यह तनु करने पर (1000 mL) में भी उतनी ही, अर्थात् (0.2) रही है, क्योंकि हमने केवल विलायक (जल) की मात्रा परिवर्तित की है, न कि NaOH की। लेकिन विलयन की सांद्रता कम हो गई है।

4. मोललता

इसे 1 kg विलायक में उपस्थित विलेय के मोलों की संख्या के रूप में परिभाषित किया जाता है। इसे m द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$$\text{अत: मोललता (m)} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलायक का द्रव्यमान kg में}}$$

उदाहरण 1.7

NaOH के ऐसे विलयन की मोलरता का परिकलन कीजिए, जिसे 4 g NaOH को जल की पर्याप्त मात्रा में मिलाकर प्राप्त किया गया हो, ताकि विलयन के 250 mL प्राप्त हो जाएँ।

हल

$$\text{चूँकि मोलरता (M)} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

$$= \frac{\text{NaOH का द्रव्यमान / NaOH का मोलर द्रव्यमान}}{0.250 \text{ L}}$$

© NCERT not to be republished

$$= \frac{4g/40g}{0.250L} = \frac{0.1 \text{ मोल}}{0.250L} = 0.4 \text{ मोल प्रति लिटर}$$

$$= 0.4 \text{ mol } L^{-1} = 0.4 \text{ M}$$

यह ध्यान रखें कि किसी विलयन की मोलरता ताप पर निर्भर करती है, क्योंकि आयतन ताप पर निर्भर करता है।

उदाहरण 1.8

3 M NaCl विलयन का घनत्व 1.25 g ml^{-1} है इस विलयन की मोललता का परिकलन कीजिए।

हल

$m = 3 \text{ mol } L^{-1}$

1 L विलयन में NaCl का द्रव्यमान $= 3 \times 58.5$

$= 175.5$ g

1 L विलयन का द्रव्यमान $= 1000 \times 1.25$g

$= 1250$ g

(क्योंकि घनत्व = 1.25 g mL^{-1})

विलयन में जल का द्रव्यमान $= 1250 - 175.5$

$= 1074.5$ g

$$\text{अब मोललता (m)} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{kg में विलायक का द्रव्यमान}}$$

$$= \frac{3 \text{ mol}}{1.0745\text{kg}} = 2.79 \text{ m}$$

रासायनिक प्रयोगशालाओं में वांछित सांद्रता का विलयन सामान्यतया अधिक सांद्र विलयन के तनुकरण से बनाया जाता है। अधिक सांद्रता वाले विलयन को 'स्टॉक विलयन' (Stock solution) भी कहते हैं।

ध्यान रहे कि विलयन की मोललता तापमान के साथ परिवर्तित नहीं होती, क्योंकि द्रव्यमान तापमान से अप्रभावित रहता है।

सारांश

रसायन विज्ञान का अध्ययन बहुत महत्त्वपूर्ण है, क्योंकि यह जीवन के सभी पहलुओं को प्रभावित करता है। रसायनज्ञ पदार्थों की संरचना, गुणधर्मों और परिवर्तनों के बारे में अध्ययन करते हैं। सभी पदार्थ द्रव्य द्वारा बने होते हैं। वे तीन भौतिक अवस्थाओं–ठोस, द्रव और गैस के रूप में पाए जाते हैं। इन तीनों अवस्थाओं में घटक–कणों की व्यवस्था भिन्न होती है। इन अवस्थाओं के अभिलाक्षणिक गुणधर्म होते हैं। द्रव्य को तत्त्वों, यौगिकों और मिश्रणों के रूप में भी वर्गीकृत किया जा सकता है। किसी **तत्त्व** में एक ही प्रकार के कण होते हैं, जो **परमाणु** या **अणु** हो सकते हैं। जब दो या अधिक तत्त्वों के परमाणु निश्चित अनुपात में संयुक्त होते हैं, तो यौगिक प्राप्त होते हैं। मिश्रण प्रचुर मात्रा में पाए जाते हैं और हमारे आसपास उपस्थित अनेक पदार्थ मिश्रण हैं।

जब किसी पदार्थ के गुणधर्मों का अध्ययन किया जाता है, तब मापन आवश्यक हो जाता है। गुणधर्मों को मात्रात्मकतः व्यक्त करने के लिए मापन की पद्धति और मात्रकों की आवश्यकता होती है, जिनमें राशियों को व्यक्त किया जा सके। मापन की कई पद्धतियाँ हैं, जिनमें अंग्रेज़ी पद्धति और मीटरी पद्धति का उपयोग विस्तार में किया जाता है। परंतु वैज्ञानिकों ने पूरे विश्व में एक जैसी पद्धति जिसे, 'SI पद्धति' कहते हैं, का सर्वमान्य प्रयोग करने की सहमति बनाई।

चूँकि मापनों में आँकड़ों को रिकॉर्ड करना पड़ता है और इसमें सदैव कुछ न कुछ अनिश्चितता बनी रहती है, इसलिए आँकड़ों का प्रयोग ठीक से करना बहुत महत्त्वपूर्ण है। रसायन विज्ञान में राशियों के मापन में 10^{-31} से 10^{23} जैसी संख्याएँ आती हैं। इसलिए इन्हें व्यक्त करने के लिए **वैज्ञानिक संकेतन** का उपयोग किया जाता है। प्रेक्षणों में **सार्थक अंकों** की संख्या को बताकर अनिश्चितता का ध्यान रखा जा सकता है। **विमीय विश्लेषण** से मापी गई राशियों को मात्रकों की एक पद्धति से दूसरी पद्धति में परिवर्तित किया जा सकता है। अतः परिणामों को एक पद्धति के मात्रकों से दूसरी पद्धति के मात्रकों में परिवर्तित किया जा सकता है।

© NCERT not to be republished

विभिन्न परमाणुओं का संयोजन रासायनिक संयोजन के नियमों के अनुसार होता है। ये नियम हैं – **द्रव्यमान संरक्षण का नियम, स्थिर अनुपात का नियम, गुणित अनुपात का नियम, गै-लुसैक का गैसीय आयतनों का नियम** और **आवोगाद्रो का नियम।** इन सभी नियमों के परिणामस्वरूप **'डॉल्टन का परमाणु सिद्धांत'** प्रस्तुत हुआ, जिसके अनुसार परमाणु द्रव्य के रचनात्मक खंड होते हैं। किसी तत्त्व का **परमाणु द्रव्यमान** कार्बन के ^{12}C समस्थानिक (जिसे ठीक 12u मान लिया गया है) के सापेक्ष व्यक्त किया जाता है। आमतौर पर किसी तत्त्व के लिए प्रयोग किया जाने वाला परमाणु द्रव्यमान वह परमाणु द्रव्यमान होता है, जिसे सभी समस्थानिकों का प्राकृतिक बाहुल्यताओं को ध्यान में रखकर प्राप्त किया जा सकता है। किसी अणु में उपस्थित विभिन्न परमाणुओं के **परमाणु-द्रव्यमानों** के योग द्वारा आण्विक द्रव्यमान ज्ञात किया जा सकता है। किसी यौगिक का **अणु-सूत्र** इसमें उपस्थित विभिन्न तत्त्वों के द्रव्यमान-प्रतिशत को और आण्विक द्रव्यमान को निर्धारित करके परिकलित किया जा सकता है।

किसी निकाय में उपस्थित परमाणुओं, अणुओं या अन्य कणों की संख्या को **आवोगाद्रो स्थिरांक** (6.022×10^{23}) के रूप में व्यक्त किया जा सकता है। इस संख्या को इन कणों का '1 मोल' कहा जाता है।

विभिन्न तत्त्वों और यौगिकों के रासायनिक परिवर्तनों को रासायनिक अभिक्रियाओं के रूप में व्यक्त किया जाता है। एक **संतुलित रासायनिक** समीकरण से काफी जानकारी प्राप्त होती है। किसी विशेष अभिक्रिया में भाग ले रहे मोलों के अनुपात और कणों की संख्या अभिक्रिया के समीकरण के गुणकों से प्राप्त की जा सकती है। आवश्यक अभिक्रियकों और बने उत्पादों का मात्रात्मक अध्ययन **'स्टॉइकियोमीट्री'** कहलाता है। स्टॉइकियोमीट्रिक परिकलनों से किसी उत्पाद की विशिष्ट मात्रा को प्राप्त करने के लिए आवश्यक अभिक्रियकों की मात्रा या इसके विपरीत निर्धारित किया जा सकता है। दिए गए विलयन के आयतन में उपस्थित पदार्थ की मात्रा को विभिन्न प्रकार से प्रदर्शित किया जाता है। उदाहरणार्थ – द्रव्यमान प्रतिशत, मोल-अंश, मोलरता तथा मोललता।

अभ्यास

1.1 निम्नलिखित के लिए मोलर द्रव्यमान का परिकलन कीजिए–
(i) H_2O (ii) CO_2 (iii) CH_4

1.2 सोडियम सल्फेट (Na_2SO_4) में उपस्थित विभिन्न तत्त्वों के द्रव्यमान प्रतिशत का परिकलन कीजिए।

1.3 आयरन के उस ऑक्साइड का मूलानुपाती सूत्र ज्ञात कीजिए, जिसमें द्रव्यमान द्वारा 69.9% आयरन और 30.1% ऑक्सीजन है।

1.4 प्राप्त कार्बन डाइऑक्साइड की मात्रा का परिकलन कीजिए। जब
(i) 1 मोल कार्बन को हवा में जलाया जाता है और
(ii) 1 मोल कार्बन को 16 g ऑक्सीजन में जलाया जाता है।

1.5 सोडियम ऐसीटेट (CH_3COONa) का 500 mL, 0.375 मोलर जलीय विलयन बनाने के लिए उसके कितने द्रव्यमान की आवश्यकता होगी? सोडियम ऐसीटेट का मोलर द्रव्यमान 82.0245 g mol^{-1} है।

1.6 सांद्र नाइट्रिक अम्ल के उस प्रतिदर्श का मोल प्रति लिटर में सांद्रता का परिकलन कीजिए, जिसमें उसका द्रव्यमान प्रतिशत 69% हो और जिसका घनत्व 1.41 g mL^{-1} हो।

1.7 100 g कॉपर सल्फेट ($CuSO_4$) से कितना कॉपर प्राप्त किया जा सकता है?

1.8 आयरन के ऑक्साइड का आण्विक सूत्र ज्ञात कीजिए, जिसमें आयरन तथा ऑक्सीजन का द्रव्यमान प्रतिशत क्रमशः 69.9 g तथा 30.1 g है।

1.9 निम्नलिखित आँकड़ों के आधार पर क्लोरीन के औसत परमाणु द्रव्यमान का परिकलन कीजिए-

%	प्राकृतिक बाहुल्यता	मोलर-द्रव्यमान
^{35}Cl	75.77	34.9 689
^{37}Cl	24.23	36.9659

© NCERT not to be republished

1.10 एथेन (C_2H_6) के तीन मोलों में निम्नलिखित का परिकलन कीजिए–

(i) कार्बन परमाणुओं के मोलों की संख्या

(ii) हाइड्रोजन परमाणुओं के मोलों की संख्या

(iii) एथेन के अणुओं की संख्या

1.11 यदि 20g चीनी ($C_{12}H_{22}O_{11}$) को जल की पर्याप्त मात्रा में घोलने पर उसका आयतन 2L हो जाए, तो चीनी के इस विलयन की सांद्रता क्या होगी?

1.12 यदि मेथेनॉल का घनत्व 0.793 kg L^{-1} हो, तो इसके 0.25 M के 2.5 L विलयन को बनाने के लिए कितने आयतन की आवश्यकता होगी?

1.13 दाब को प्रति इकाई क्षेत्रफल पर लगने वाले बल के रूप में परिभाषित किया जाता है। दाब का SI मात्रक पास्कल नीचे दिया गया है–

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$$

यदि समुद्रतल पर हवा का द्रव्यमान 1034 g cm^{-2} हो, तो पास्कल में दाब का परिकलन कीजिए।

1.14 द्रव्यमान का SI मात्रक क्या है? इसे किस प्रकार परिभाषित किया जाता है?

1.15 निम्ननिलिखित पूर्व-लग्नों को उनके गुणांकों के साथ मिलाइए–

पूर्व लग्न	गुणांक
(i) माइक्रो	10^6
(ii) डेका	10^9
(iii) मेगा	10^{-6}
(iv) गिगा	10^{-15}
(v) फेम्टो	10

1.16 सार्थक अंकों से आप क्या समझते हैं?

1.17 पेय जल के नमूने में क्लोरोफॉर्म, जो कैंसरजन्य है, से अत्यधिक संदूषित पाया गया। संदूषण का स्तर 15 ppm (द्रव्यमान के रूप में) था।

(i) इसे द्रव्यमान प्रतिशतता में दर्शाइए।

(ii) जल के नमूने में क्लोरोफॉर्म की मोललता ज्ञात कीजिए।

1.18 निम्नलिखित को वैज्ञानिक संकेतन में लिखिए–

(i) 0.0048 (ii) 234,000 (iii) 8008 (iv) 500.0 (v) 6.0012

1.19 निम्नलिखित में सार्थक अंकों की संख्या बताइए–

(i) 0.0025 (ii) 208 (iii) 5005 (iv) 126,000

(v) 500.00 (vi) 2.0034

1.20 निम्नलिखित को तीन सार्थक अंकों तक निकटित कीजिए–

(i) 34.216 (ii) 10.4107 (iii) 0.04597 (iv) 2808

1.21 (क) जब डाइनाइट्रोजन और डाइऑक्सीजन अभिक्रिया द्वारा भिन्न यौगिक बनाती हैं, तो निम्नलिखित आँकड़े प्राप्त होते हैं–

	नाइट्रोजन का द्रव्यमान	ऑक्सीजन का द्रव्यमान
(i)	14 g	16 g
(ii)	14 g	32 g
(iii)	28 g	32 g
(iv)	28 g	80 g

ये प्रायोगिक आँकड़े रासायनिक संयोजन के किस नियम के अनुरूप हैं? बताइए।

© NCERT not to be republished

(ख) निम्नलिखित में रिक्त स्थान को भरिए–

(i) 1 km = ... mm = ... pm
(ii) 1 mg = ... kg = ... ng
(iii) 1 mL = ... L = ... dm^3

1.22 यदि प्रकाश का वेग $3.00 \times 10^8\, m\, s^{-1}$ हो, तो 2.00 ns में प्रकाश कितनी दूरी तय करेगा?

1.23 किसी अभिक्रिया $A + B_2 \rightarrow AB_2$ में निम्नलिखित अभिक्रिया मिश्रणों में सीमांत अभिकर्मक, (यदि कोई हो, तो) ज्ञात कीजिए–

(i) A के 300 परमाणु + B के 200 अणु
(ii) 2 मोल A + 3 मोल B
(iii) A के 100 परमाणु + B के 100 अणु
(iv) A के 5 मोल + B के 2.5 मोल
(v) A के 2.5 मोल + B के 5 मोल

1.24 डाइनाइट्रोजन और डाइहाइड्रोजन निम्नलिखित रासायनिक समीकरण के अनुसार अमोनिया बनाती हैं–

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

(i) यदि 2.00×10^3 g डाइनाइट्रोजन 1.00×10^3 g डाइहाड्रोजन के साथ अभिक्रिया करती है, तो प्राप्त अमोनिया के द्रव्यमान का परिकलन कीजिए।
(ii) क्या दोनों में से कोई अभिक्रियक शेष बचेगा?
(iii) यदि हाँ, तो कौन-सा उसका द्रव्यमान क्या होगा?

1.25 0.5 mol Na_2CO_3 और 0.50 M Na_2CO_3 में क्या अंतर है?

1.26 यदि डाइहाइड्रोजन गैस के 10 आयतन डाइऑक्सीजन गैस के 5 आयतनों के साथ अभिक्रिया करें, तो जलवाष्प के कितने आयतन प्राप्त होंगे?

1.27 निम्नलिखित को मूल मात्रकों में परिवर्तित कीजिए–

(i) 28.7 pm (ii) 15.15 pm (iii) 25365 mg

1.28 निम्नलिखित में से किसमें परमाणुओं की संख्या सबसे अधिक होगी?

(i) 1 g Au (s)
(ii) 1 g Na (s)
(iii) 1 g Li (s)
(iv) 1 g Cl_2 (g)

1.29 एथेनॉल के ऐसे जलीय विलयन की मोलरता ज्ञात कीजिए, जिसमें एथेनॉल का मोल-अंश 0.040 है। (मान लें कि जल का घनत्व 1 है।)

1.30 एक ^{12}C कार्बन परमाणु का ग्राम (g) में द्रव्यमान क्या होगा?

1.31 निम्नलिखित परिकलनों के उत्तर में कितने सार्थक अंक होने चाहिए?

(i) $\dfrac{0.02856 \times 298.15 \times 0.112}{0.5785}$

(ii) 5×5.364

(iii) $0.0125 + 0.7864 + 0.0215$

© NCERT not to be republished

1.32 प्रकृति में उपलब्ध ऑर्गन के मोलर द्रव्यमान की गणना के लिए निम्नलिखित तालिका में दिए गए आँकड़ों का उपयोग कीजिए–

समस्थानिक	**समस्थानिक मोलर द्रव्यमान**	**प्रचुरता**
^{36}Ar	35.96755 mol^{-1}	0.337%
^{38}Ar	37.96272 g mol^{-1}	0.063%
^{40}Ar	39.9624 g mol^{-1}	99.600%

1.33 निम्नलिखित में से प्रत्येक में परमाणुओं की संख्या ज्ञात कीजिए–

(i) 52 मोल Ar (ii) 52 u He (iii) 52 g He

1.34 एक वेल्डिंग ईंधन गैस में केवल कार्बन और हाइड्रोजन उपस्थित हैं। इसके नमूने की कुछ मात्रा ऑक्सीजन से जलाने पर 3.38 g कार्बन डाइऑक्साइड, 0.690 g जल के अतिरिक्त और कोई उत्पाद नहीं बनाती। इस गैस के 10.0L (STP पर मापित) आयतन का भार 11.69 g पाया गया। इसके –

(i) मूलानुपाती सूत्र

(ii) अणु द्रव्यमान और

(iii) अणुसूत्र की गणना कीजिए।

1.35 $CaCO_3$ जलीय HCl के साथ निम्नलिखित अभिक्रिया कर $CaCl_2$ और CO_2 बनाता है।

$$CaCO_3\,(s) + 2HCl\,(g) \rightarrow CaCl_2\ (aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

0.75M HCl के 25 mL के साथ पूर्णतः अभिक्रिया करने के लिए $CaCO_3$ की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी?

1.36 प्रयोगशाला में क्लोरीन का विरचन मैंगनीज डाइऑक्साइड (MnO_2) को जलीय HCl विलयन के साथ अभिक्रिया द्वारा निम्नलिखित समीकरण के अनुसार किया जाता है–

$4HCl(aq) + MnO_2(s) \rightarrow 2H_2O(l) + MnCl_2(aq) + Cl_2(g)$ 5.0g मैंगनीज डाइऑक्साइड के साथ HCl के कितने ग्राम अभिक्रिया करेंगे?

© NCERT not to be republished

एकक 2

11084CH02

परमाणु की संरचना
STRUCTURE OF ATOM

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन की खोज एवं उनके अभिलक्षणों से परिचित हो सकेंगे;
- थॉमसन, रदरफोर्ड एवं बोर के परमाणु मॉडलों का वर्णन कर सकेंगे;
- परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल के महत्त्वपूर्ण लक्षणों को समझ सकेंगे;
- विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की प्रकृति एवं प्लांक के क्वांटम सिद्धांत को समझ सकेंगे;
- प्रकाश विद्युत्-प्रभाव तथा परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों के लक्षणों का वर्णन कर सकेंगे;
- दे ब्रॉग्ली संबंध तथा हाइजेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत को अभिव्यक्त कर सकेंगे;
- परमाणु कक्षक को क्वांटम संख्याओं के रूप में परिभाषित कर सकेंगे;
- ऑफबाऊ सिद्धांत, पाउली का अपवर्जन सिद्धांत तथा हुंड का अधिकतम बहुकता नियम का वर्णन कर सकेंगे;
- परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिख सकेंगे।

"विभिन्न तत्त्वों के रासायनिक व्यवहार में प्रचुर विविधता, उनके परमाणुओं की आंतरिक संरचना में निहित विविधता से पथरेखित होती है।"

भारतीय एवं यूनानी दार्शनिकों द्वारा बहुत पहले से ही (400 ई.पू.) परमाणुओं के अस्तित्व को प्रस्तावित किया गया था। उनका विचार था कि परमाणु द्रव्य के मूल संरचनात्मक भाग होते हैं। उनके अनुसार पदार्थ के लगातार विभाजन से अंततः परमाणु प्राप्त होते हैं, जिसे और विभाजित नहीं किया जा सकता। 'परमाणु' (atom) शब्द ग्रीक भाषा से उत्पन्न हुआ है, जिसमें atomio का अर्थ 'न काटे जाने वाला (uncutable) या 'अविभाज्य' (non-divisible) होता है। पहले ये विचार केवल कल्पना पर आधारित थे और इनका प्रायोगिक परीक्षण कर पाना संभव नहीं था। बहुत समय तक ये विचार किसी प्रमाण के बिना ऐसे ही चलते रहे, परंतु 18वीं शताब्दी में वैज्ञानिकों ने इन पर फिर से बल देना शुरू कर दिया।

सन् 1808 में जॉन डाल्टन नामक एक ब्रिटिश स्कूल अध्यापक ने पहली बार वैज्ञानिक आधार पर द्रव्य का परमाणु सिद्धांत प्रस्तुत किया। उनका सिद्धांत, जिसे **'डाल्टन का परमाणु सिद्धांत'** कहा जाता है, परमाणु को पदार्थ का मूल कण (एकक-1) माना।

डाल्टन के परमाणु सिद्धांत से द्रव्यमान के संरक्षण के नियम, स्थिर संघटन के नियम तथा गुणित-अनुपात के नियम की सफलतापूर्वक व्याख्या की जा सकी। लेकिन यह कई प्रयोगों के परिणामों को वर्णित करने में विफल रहा। उदाहरण के लिए– काँच अथवा एबोनाइट (ebonite) को रेशम अथवा फर (fur) के साथ घिसने पर विद्युत् आवेश की उत्पत्ति होती है।

इस एकक को हमने उन प्रायोगिक प्रेक्षणों से आरंभ किया है, जो 19वीं शताब्दी के अंत तथा 20 वीं शताब्दी के आरंभ में वैज्ञानिकों द्वारा किए गए थे। इससे यह स्थापित हुआ कि परमाणु छोटे कणों (अवपरमाण्विक कणों) से यानी इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन से बने होते हैं। यह धारणा डाल्टन की धारणा से बिल्कुल अलग थी।

© NCERT not to be republished

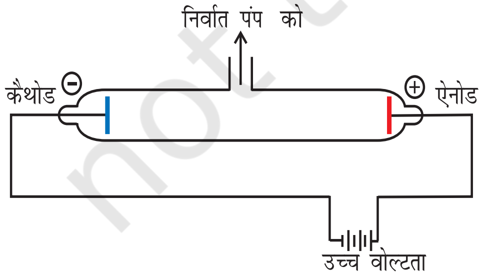
2.1 अवपरमाण्विक कणों की खोज

गैसों में विद्युत्-विसर्जन आदि प्रयोगों के परिणामों से परमाणु की संरचना के बारे में और जानकारी प्राप्त हुई। इन परिणामों की चर्चा करने से पहले आवेशित कणों के व्यवहार के बारे में हमें यह मूल नियम ध्यान में रखना होगा कि समान आवेश एक-दूसरे को प्रतिकर्षित तथा विपरीत आवेश एक-दूसरे को आकर्षित करते हैं।

2.1.1 इलेक्ट्रॉन की खोज

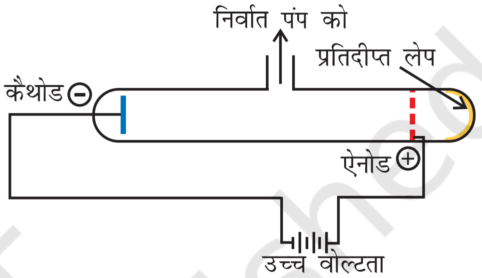
सन् 1830 में माइकेल फैराडे ने दर्शाया कि यदि किसी विलयन में विद्युत् प्रवाहित की जाती है, तो इलेक्ट्रोडों पर रासायनिक अभिक्रियाएँ होती हैं, जिनके परिणामस्वरूप इलेक्ट्रोडों पर पदार्थ का विसर्जन और निक्षेपण (deposition) होता है। उसने कुछ नियम बताए, जिनके विषय में आप 12वीं कक्षा में पढ़ेंगे। इन परिणामों से विद्युत् की कणीय प्रकृति के बारे में पता चलता है।

1850 के मध्य में अनेक वैज्ञानिक, विशेषकर फैराडे ने आंशिक रूप से निर्वातित नलिकाओं, जिन्हें **कैथोड किरण नलिकाएँ** कहा जाता है, में विद्युत्-विसर्जन का अध्ययन आरंभ किया। इसे चित्र 2.1 (क) में दर्शाया गया है। कैथोड किरण नलिका काँच की बनी होती है, जिसमें धातु के दो पतले टुकड़े, जिन्हें **इलेक्ट्रोड** कहते हैं, सील किए हुए होते हैं। गैसों में विद्युत्-विसर्जन को सिर्फ निम्न दाब एवं उच्च विभव पर प्रेक्षित किया जा सकता है। काँच की नलिकाओं में विभिन्न गैसों के दाब को निर्वातन द्वारा नियंत्रित किया गया। इस प्रकार जब इलेक्ट्रोडों पर उच्च वोल्टता लागू की गई, तो नलिका में कणों की धारा के द्वारा ऋणात्मक इलेक्ट्रोड (कैथोड) से धनात्मक इलेक्ट्रोड (ऐनोड) की तरफ विद्युत् का प्रवाह आरंभ हो गया। इनको **कैथोड किरणें** अथवा **कैथोड किरण कण** कहते हैं।



चित्र 2.1 (क) एक कैथोड किरण विसर्जन नलिका

कैथोड से ऐनोड तक विद्युत्धारा के प्रवाह की अतिरिक्त जाँच के लिए ऐनोड में छिद्र तथा ऐनोड के पीछे नली पर स्फुरदीप्त पदार्थ (जिंक सल्फाइड) का लेप किया जाता है। जब ये किरणें ऐनोड के छिद्र में से गुजरकर जिंक सल्फाइड की परत पर टकराती हैं तथा वहाँ एक चमकीला चिह्न बन जाता है [चित्र 2.1 (ख)]। इस प्रयोग के परिणाम का सारांश निम्नलिखित हैं–



चित्र 2.1 (ख) सछिद्र एनोडयुक्त एक कैथोड-किरण विसर्जन नलिका

(i) कैथोड किरणें (cathode rays) कैथोड से आरंभ होकर ऐनोड की ओर गमन करती हैं।

(ii) ये किरणें स्वयं दिखाई नहीं देतीं, परंतु इनके व्यवहार को गैसों तथा कुछ निश्चित प्रकार के पदार्थों (स्फुरदीप्त तथा प्रतिदीप्त) की उपस्थिति में देखा जा सकता है। ये पदार्थ इन किरणों के टकराने से चमकते हैं। टेलीवीजन चित्र नलिका कैथोड किरण नलिका होती है। टी.वी. पर्दा स्फुरदीप्त एवं प्रतिदीप्त पदार्थों से लेपित होता है जिस पर चित्र प्रतिदीप्त होते हैं।

(iii) विद्युत् और चुंबकीय क्षेत्रों की अनुपस्थिति में ये किरणें सीधी दिशा में गमन करती हैं।

(iv) विद्युत् और चुंबकीय क्षेत्रों की उपस्थिति में कैथोड किरणों का व्यवहार ऋणावेशित कणों के अपेक्षित व्यवहार के समान होता है, जो यह सिद्ध करता है कि कैथोड किरणों में ऋणावेषित कण होते हैं, जिन्हें **इलेक्ट्रॉन** कहते हैं।

(v) कैथोड-किरणों (इलेक्ट्रॉन) के लक्षण कैथोड किरण नलिका के इलेक्ट्रोडों के पदार्थ एवं उसमें उपस्थित गैस की प्रकृति पर निर्भर नहीं करते।

उपरोक्त परिणामों से यह निष्कर्ष निकलता है कि इलेक्ट्रॉन सभी परमाणुओं के मूल घटक होते हैं।

© NCERT not to be republished

2.1.2 इलेक्ट्रॉन का आवेश द्रव्यमान अनुपात

ब्रिटिश भौतिक विज्ञानी जे.जे. थॉमसन ने सन् 1897 में कैथोड किरण नलिका का उपयोग करके और इलेक्ट्रॉनों के पथ पर विद्युत् और चुंबकीय क्षेत्र, जो एक दूसरे के लंबवत थे, लागू करके इलेक्ट्रॉन के विद्युत् आवेश (e) और द्रव्यमान (m_e) के बीच अनुपात को मापा (चित्र 2.2)। केवल विद्युत् क्षेत्र की उपस्थिति में इलेक्ट्रॉन अपने पथ से विचलित होकर बिंदु A (चित्र 2.2) पर कैथोड किरण नलिका से टकराते हैं। इसी प्रकार केवल चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में इलेक्ट्रॉन बिंदु C पर कैथोड किरण-नलिका से टकराते हैं। विद्युत् और चुंबकीय क्षेत्र की प्रबलता के सावधानीपूर्वक संतुलन से इलेक्ट्रॉनों को अनुपालित पथ पर उसी पथ पर वापस लाया जा सकता है। जिस पर वह इन क्षेत्रों की अनुपस्थिति में था। अब यह पर्दे पर बिंदु B से टकराते हैं। थॉमसन ने यह तर्क दिया कि केवल विद्युत् और केवल चुंबकीय क्षेत्रों की उपस्थिति में इलेक्ट्रॉनों के अपने पथ से विचलन की मात्रा निम्नलिखित बातों पर निर्भर करती है–

(i) कण पर ऋणावेश का मान अधिक होने पर विद्युत् तथा चुंबकीय क्षेत्रों के साथ अन्योन्य क्रिया बढ़ जाती है इस प्रकार विचलन अधिक होता है।

(ii) कण का द्रव्यमान-कण के हल्का होने से विचलन अधिक होता है।

(iii) विद्युत् अथवा चुंबकीय क्षेत्र की प्रबलता इलेक्ट्रोडों पर वोल्टता अथवा चुम्बकीय क्षेत्र की प्रबलता बढ़ाने से इलेक्ट्रॉनों का मूल पथ से विचलन बढ़ जाता है।

विद्युत् क्षेत्र की प्रबलता या चुंबकीय क्षेत्र की प्रबलता में से किसी एक की उपस्थिति में इलेक्ट्रॉनों के विचलन की मात्रा का सही-सही माप करके और उसके प्रेक्षण से थॉमसन, e/m_e के मान का निर्धारण कर सके–

$$\frac{e}{m_e} = 1.758820 \times 10^{11}\ \text{C kg}^{-1} \qquad (2.1)$$

जहाँ m_e इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान kg में और उस पर आवेश कूलॉम (C) में है। चूँकि इलेक्ट्रॉन ऋणावेशित होते हैं, अतः इलेक्ट्रॉन पर वास्तविक (ऋण) आवेश $-e$ है।

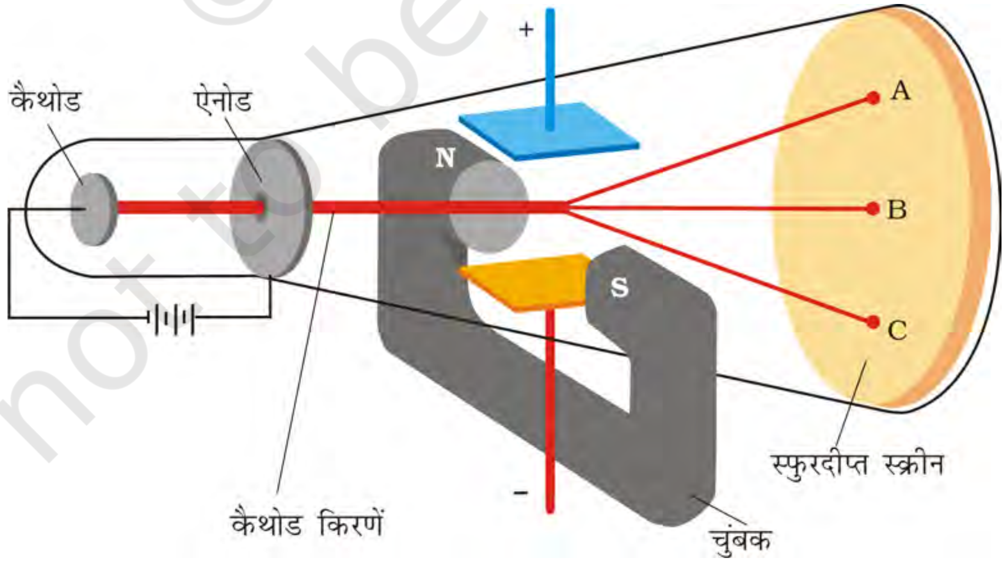
2.1.3 इलेक्ट्रॉनों पर आवेश

आर.ए. मिलिकन (1868-1953) ने इलेक्ट्रॉन पर आवेश के निर्धारण के लिए एक विधि तैयार की, जो **तेल बूँद प्रयोग** (1906-14) कहलाता है।

उन्होंने पाया कि इलेक्ट्रॉन पर आवेश -1.6×10^{-19} C, विद्युत् आवेश का नवीनतम मान 1.602176×10^{-19}C है। थॉमसन के e/m_e अनुपात के मान से इन परिणामों को संयुक्त करके इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान (m_e) निर्धारित किया।

$$m_e = \frac{e}{e/m_e} = \frac{1.602176 \times 10^{-19}\text{C}}{1.758820 \times 10^{11}\text{C kg}^{-1}}$$

$$= 9.1094 \times 10^{-31}\ \text{kg} \qquad (2.2)$$

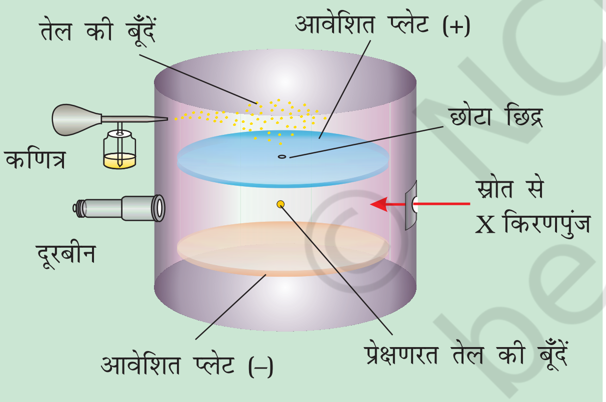


चित्र 2.2 इलेक्ट्रॉन के आवेश और द्रव्यमान के बीच अनुपात का निर्धारण करने का उपकरण

© NCERT not to be republished

मिलिकन की तेल की बूँद विधि

इस विधि में कणित्र (atomizer) द्वारा उत्पन्न कुहासे के रूप में तेल की बूँदों को विद्युत् संघनित्र (condenser) के ऊपर की प्लेट में उपस्थित छोटे से छिद्र से गुजारा जाता है। इन बूँदों के नीचे की ओर गति को माइक्रोमीटरयुक्त दूरबीन के द्वारा देखा गया। इन बूँदों के गिरने की दर को मापकर मिलिकन तेल की बूँदों के द्रव्यमान को मापा सके। कक्षक के अंदर की वायु को X-किरणपुंज प्रवाहित करके आयनित किया गया। गैसीय आयनों तथा तेल बूँदों के संघट्ट से तेल बूँदों पर विद्युत् आवेश उत्पन्न हुआ। तेल की इन बूँदों पर विद्युत् आवेश X-किरणों द्वारा उत्पन्न अधिशोषण वाले आयनों द्वारा अपनाया गया। इन आवेशित तेल की बूँदों का गिरना रोका जा सकता है, त्वरित किया जा सकता है अथवा स्थिर किया जा सकता है। ये बूँदों पर आवेश और प्लेट पर लागू वोल्टता की ध्रुवणता तथा प्रबलता पर निर्भर करता है। तेल की बूँदों की गति पर विद्युत् क्षेत्र प्रबलता के प्रभाव को ध्यानपूर्वक माप कर मिलिकन ने यह निष्कर्ष निकाला कि बूँदों पर विद्युत् आवेश (q) का परिमाण हमेशा विद्युत् आवेश, (e) का गुणांक होता है, अर्थात् $q = ne$, जहाँ $n = 1, 2, 3...$



चित्र 2.3 आवेश 'e' मापन के लिए मिलिकन का तेल की बूँद उपकरण। कक्षक में गतिमान तेल की बूँद पर कार्यकारी बल: गुरुत्वाकर्षण, विद्युत् क्षेत्र के कारण वैद्युतस्थैतिक तथा श्यानता तलकर्षण बल

2.1.4 प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन की खोज

परिवर्तित कैथोड किरण नलिका में किए गए विद्युत् विसर्जन से धनावेशित कणों की खोज हुई, जिन्हें **कैनाल किरणें** भी कहा जाता है। इन धनावेशित कणों के अभिलक्षण अग्रलिखित हैं–

(i) कैथोड किरणों के विपरीत, धनावेशित कण का द्रव्यमान कैथोड किरण नलिका में उपस्थित गैस की प्रकृति पर निर्भर करता है। ये साधारण धनावेशित गैसीय आयन होते हैं।

(ii) कणों के आवेश और द्रव्यमान का अनुपात उस गैस पर निर्भर करता है, जिससे ये उत्पन्न होते हैं।

(iii) कुछ धनावेशित कण विद्युत् आवेश की मूल इकाई के गुणक होते हैं।

(iv) चुंबकीय तथा विद्युत् क्षेत्रों में इन कणों का व्यवहार इलेक्ट्रॉन अथवा कैथोड किरण द्वारा प्रेक्षित व्यवहार के विपरीत है।

सबसे छोटा और हल्का धन आयन हाइड्रोजन से प्राप्त हुआ था इसे **प्रोटॉन** कहते हैं। इस धनावेशित कण का पृथक्करण और इसके लक्षण की पुष्टि सन् 1919 में हुई थी। बाद में परमाणु में एक वैद्युत उदासीन कण की आवश्यक्ता महसूस की गई। इस कण की खोज सन् 1932 में चैडविक ने बेरीलियम पर α कणों के प्रहार से की। जब प्रोटॉन के भार से कुछ अधिक भार वाले विद्युत् उदासीन कण निर्गमित हुए। उन्होंने इन कणों को **न्यूट्रॉन** कहा। इन मूल कणों के महत्त्वपूर्ण गुण सारणी 2.1 में दिए गए हैं।

2.2 परमाणु मॉडल

पूर्व भागों में बताए गए प्रयोगों से प्राप्त प्रेक्षणों से यह ज्ञात हुआ कि डाल्टन के अविभाज्य परमाणु में धनात्मक तथा ऋणात्मक आवेशों वाले अव–परमाणु (sub-atomic) कण होते हैं।

अवपरमाण्विक कणों की खोज के बाद वैज्ञानिकों के सामने निम्नलिखित मुख्य समस्याएँ थीं–

(i) परमाणु के स्थायित्व का स्पष्टीकरण;

(ii) तत्वों के गुणों यानी भौतिक व रसायनिक व्यवहार की तुलना;

(iii) विभिन्न परमाणुओं के संयोजन से विभिन्न प्रकार के अणुओं के बनने की व्याख्या तथा,

(iv) परमाणुओं द्वारा अवशोषित अथवा उत्सर्जित विशिष्ट विद्युत् चुंबकीय विकिरण की उत्पत्ति तथा प्रकृति को समझना।

इन आवेशित कणों के परमाणुओं में वितरण की व्याख्या करने के लिए विभिन्न परमाणु मॉडल प्रस्तावित किए गए। यद्यपि इनमें से हर मॉडल द्वारा कणों के स्थायित्व की व्याख्या नहीं की जा सकी। इनमें से एक मॉडल जे.जे. थॉमसन द्वारा और दूसरा अर्नेस्ट रदरफोर्ड द्वारा प्रस्तावित किया गया इनका विवरण आगे दिया गया है–

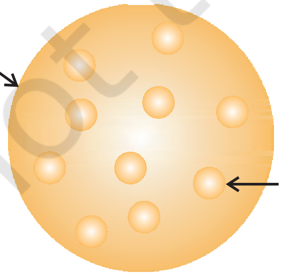
© NCERT not to be republished

सारणी 2.1 मूल कणों के गुण

नाम	चिह्न	परम आवेश/C	सापेक्ष आवेश	द्रव्यमान/kg	द्रव्यमान/u	लगभग द्रव्यमान/u
इलेक्ट्रॉन	e	-1.602176×10^{-19}	–1	9.109382×10^{-31}	0.00054	0
प्रोटॉन	p	$+1.602176\times10^{-19}$	+1	1.6726216×10^{-27}	1.00727	1
न्यूट्रॉन	n	0	0	1.674927×10^{-27}	1.00867	1

2.2.1 परमाणु का थॉमसन मॉडल

सन् 1898 में जे.जे. थॉमसन ने प्रस्तावित किया कि परमाणु एक समान आवेशित गोला (त्रिज्या लगभग 10^{-10}m) होता है, जिसमें धनावेश समान रूप से वितरित रहता है। इसके ऊपर इलेक्ट्रॉन इस प्रकार स्थित होते हैं कि उससे स्थायी स्थिर वैद्युत् व्यवस्था प्राप्त हो जाती है (चित्र 2.4)। इस मॉडल को विभिन्न प्रकार के नाम दिए गए हैं। उदाहरणार्थ– प्लम पुडिंग (plum pudding)] रेज़िन पुडिंग (raisin pudding) अथवा तरबूज (watermelon) मॉडल। इस मॉडल में परमाणु के धनावेश को पुडिंग अथवा तरबूज के समान माना गया है, जिसमें इलेक्ट्रॉन क्रमशः प्लम अथवा बीज की तरह उपस्थित हैं। इस मॉडल का एक महत्त्वपूर्ण लक्षण यह है कि इसमें परमाणु का द्रव्यमान पूरे परमाणु पर समान रूप से बँटा हुआ माना गया है। यद्यपि यह मॉडल परमाणु की विद्युत् उदासीनता को स्पष्ट करता था, किंतु यह भविष्य के प्रयोगों के परिणामों के संगत नहीं पाया गया। थॉमसन को सन् 1906 में भौतिकी में गैसों की विद्युत् चालकता पर सैद्धांतिक एवं प्रायोगिक जाँच के लिए नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया।



चित्र 2.4 परमाणु का थॉमसन मॉडल

19वीं सदी के दूसरे अर्धांश में विभिन्न प्रकार की किरणों की खोज हुई। विल्हेम रॉन्टजेन (Wilhem Roentgen, 1845-1923) ने सन् 1895 में दर्शाया कि कैथोड किरण नली में उपस्थित पदार्थ से टकराने पर इलेक्ट्रॉन ऐसी किरणें उत्पन्न करते हैं, जो कैथोड किरण नली के बाहर रखे प्रतिदीप्त (fluorescent) पदार्थ में प्रतिदीप्ति उत्पन्न कर सकते हैं। चूँकि रॉन्टजेन को इन किरणों की प्रकृति का पता नहीं था, अतः उन्होंने इन्हें X- किरणों का नाम दिया, जो आज भी प्रचलित है। ऐसा देखा गया कि इलेक्ट्रॉनों के अधिक घनत्व वाले धातु ऐनोड लक्ष्य से टकराने के कारण प्रभावी X-किरणें उत्पन्न होती हैं। X-किरणें विद्युत् तथा चुंबकीय क्षेत्रों से विक्षेपित (deflect) नहीं होती हैं। इन किरणों के पदार्थ में अति उच्च भेदनशक्ति (penetrating power) होती है। यही कारण है कि वस्तुओं के आंतरिक अध्ययन में इन किरणों का उपयोग होता है। इन किरणों की तरंग-दैर्ध्य (wavelength) बहुत कम होती है (0.1 nm) और वैद्युत-चुंबकीय व्यवहार दर्शाती हैं (खंड 2.3.1)।

हेनरी बैकुरल (Henri Becqueral 1852 –1908) ने देखा कि कुछ तत्त्व विकिरण का उत्सर्जन स्वयं करते हैं। उन्होंने इस परिघटना को **रेडियोऐक्टिवता** (radioactivity) कहा तथा बताया कि ऐसे तत्त्व **रेडियोऐक्टिव तत्त्व** कहलाते हैं। इस क्षेत्र को मेरी क्यूरी, पियरे क्यूरी रदरफोर्ड तथा फ्रेडरिक सोडी ने विकसित किया। इसमें तीन प्रकार की किरणों, α, β तथा γ का उत्सर्जन देखा गया। रदरफोर्ड ने पाया कि α किरणों में दो इकाई धनात्मक आवेश और चार इकाई परमाणु द्रव्यमान वाले उच्च ऊर्जा कण होते हैं। उन्होंने यह निष्कर्ष निकाला कि α कण हीलियम नाभिक होते हैं, क्योंकि दो इलेक्ट्रॉनों के साथ

मिलकर α कण हीलियम गैस प्रदान करते हैं। β किरणें इलेक्ट्रॉनों के समान ऋणात्मक आवेश वाले कण होते हैं। γ किरणें X-किरणों के समान उच्च ऊर्जा विकिरण होती हैं, जिनकी प्रकृति उदासीन होती है और जिनका कोई कण नहीं होता। भेदन क्षमता सबसे कम α किरणों की, उसके बाद β किरणों (α कणों से 100 गुना अधिक) तथा सबसे अधिक γ किरणों की (α कणों से 1000 गुना अधिक) होती है।

2.2.2 रदरफोर्ड का नाभिकीय परमाणु मॉडल

रदरफोर्ड और उसके विद्यार्थियों ने (हेंस गीगर और अर्नेस्ट मार्सडेन) ने बहुत पतली सोने की पन्नी (gold foil) पर α-कणों की बौछार की। रदरफोर्ड के प्रसिद्ध α-कण प्रकीर्णन प्रयोग को चित्र 2.5 में दिखाया गया है।

सोने की पतली पन्नी (100 nm मोटाई) की ओर लक्ष्य करके एक रेडियोऐक्टिव स्रोत से उच्च ऊर्जा वाले अल्फा कणों को भेजा गया। इस पतली पन्नी को घेरते हुए वृत्ताकार प्रतिदीप्तिशील (fluorescent) जिंक सल्फाइड से बना स्क्रीन रखा गया। जब कोई अल्फा कण इस स्क्रीन से टकराता है, तो प्रकाश की स्फुरक्षणीदीप्ति (flash) उत्पन्न होती है।

प्रकीर्णन अनुप्रयोग के परिणाम काफी अनपेक्षित थे। थॉमसन के परमाणु मॉडल के अनुसार पत्ती में उपस्थित सोने के प्रत्येक परमाणु का द्रव्यमान पूरे परमाणु पर एक समान रूप से बँटा हुआ होना चाहिए। अल्फा कणों में ऊर्जा इतनी अधिक होती है कि वे द्रव्यमान के ऐसे समान वितरण को भी सीधे पार कर जाएँगे। उन्हें अपेक्षा थी कि पत्ती से टकराने के बाद कणों की गति धीमी हो जाएगी और उनकी दिशा बहुत कम कोण से बदल जाएगी। उन्होंने देखा कि–

(i) अधिकांश अल्फा कण सोने की पत्ती से विक्षेपित हुए बिना निकल गए।

(ii) बहुत कम अल्फा कण छोटे कोण से विक्षेपित हुए।

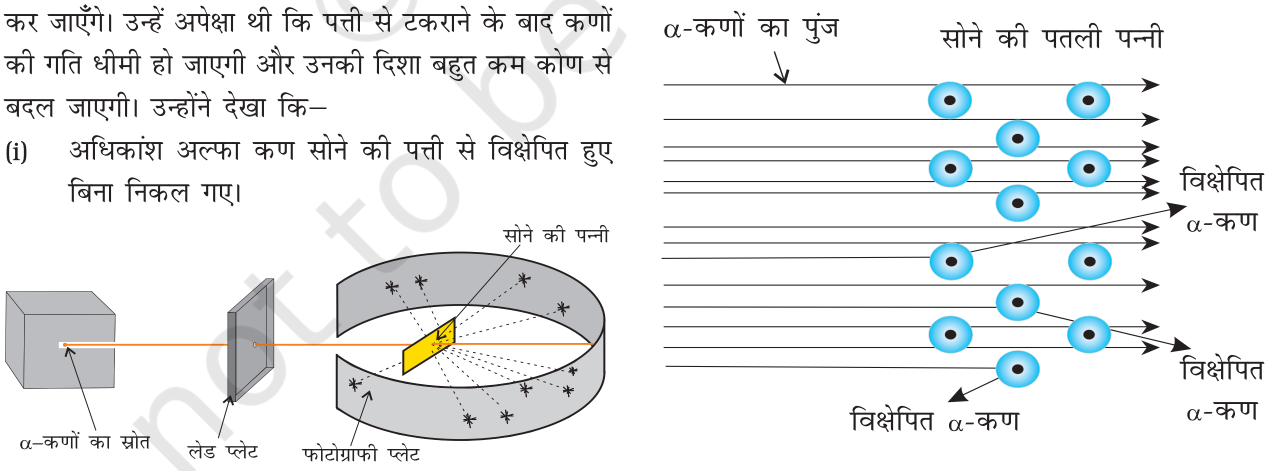
(iii) बहुत ही थोड़े कण (20000 में से 1) पीछे की ओर लौटे अर्थात् लगभग 180° के कोण से उनका विक्षेपण हुआ।

इन प्रेक्षणों के आधार पर रदरफोर्ड ने परमाणु की संरचना के बारे में निम्नलिखित निष्कर्ष निकाले–

(i) परमाणु के अंदर अधिकांश स्थान रिक्त होता है, क्योंकि अधिकांश अल्फा कण सोने की पन्नी को पार कर जाते हैं।

(ii) कुछ ही धनावेशित α कण विक्षेपित होते हैं। यह विक्षेपण अवश्य ही अत्यधिक प्रतिकर्षण बल (repulsive force) के कारण होगा। इससे यह पता चलता है कि थॉमसन के विचार के विपरीत परमाणु के अंदर धनावेश समान रूप से बँटा हुआ नहीं है। धनावेश बहुत कम आयतन के अंदर संकेंद्रित होना चाहिए, जिससे धनावेशित अल्फा कणों का प्रतिकर्षण और विक्षेपण हुआ हो।

(iii) रदरफोर्ड ने गणना करके दिखाया कि नाभिक का आयतन, परमाणु के कुल आयतन की तुलना में अत्यंत कम (नगण्य) होता है। परमाणु की त्रिज्या लगभग 10^{-10} m होती है, जबकि नाभिक की त्रिज्या लगभग 10^{-15} m होती है। आकार के इस अंतर का अंदाज इस बात से लगाया जा सकता है कि यदि नाभिक को क्रिकेट की गेंद जितना माना जाए, तो परमाणु की त्रिज्या लगभग 5 km होगी।



(क) *रदरफोर्ड का प्रकीर्णन प्रयोग* (ख) सोने की पन्नी का व्यवस्थात्मक चित्र

चित्र 2.5 *रदरफोर्ड के प्रकीर्णन प्रयोग का रेखांकित चित्र। जब सोने की एक पतली पन्नी पर अल्फा (α) कणों की बौछार (shot) की जाती है, तो उसमें से अधिकांश कण प्रभावित हुए बिना पत्ती को पार कर जाते हैं, जबकि कुछ का विक्षेपण हो जाता है।*

© NCERT not to be republished

उपरोक्त प्रेक्षणों और परिणामों के आधार पर रदरफोर्ड ने परमाणु का नाभिकीय मॉडल प्रस्तुत किया। इस मॉडल के अनुसार–

(i) परमाणु का धनावेश तथा अधिकांश द्रव्यमान एक अति अल्प क्षेत्र में केंद्रित होता है। परमाणु के इस अति अल्प भाग को रदरफोर्ड ने 'नाभिक' कहा।

(ii) नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉन वृत्ताकार पथों, जिन्हें **कक्षा** (orbit) कहा जाता है, में बहुत तेजी से घूमते हैं। अतः रदरफोर्ड का परमाणु मॉडल सौरमंडल से मिलता-जुलता है, जिसमें सूर्य नाभिक के समान होता है और ग्रह गतिमान इलेक्ट्रॉन के समान होते हैं।

(iii) इलेक्ट्रॉन और नाभिक आपस में आकर्षण के स्थिर वैद्युत् बलों के द्वारा बँधे रहते हैं।

2.2.3 परमाणु संख्या तथा द्रव्यमान संख्या

नाभिक का धनावेश उसके प्रोटॉनों के कारण होता है। जैसा पहले स्थापित हो चुका है, प्रोटॉन पर आवेश इलेक्ट्रॉन के आवेश के बराबर, लेकिन विपरीत चिह्न का होता है। इसका अर्थ यह है कि नाभिक में उपस्थित प्रोटॉनों की संख्या परमाणु संख्या (Z) के बराबर होती है अर्थात् प्रोटॉनों की संख्या हाइड्रोजन नाभिक में 1 और सोडियम में 11 होती है, अतः इनका परमाणु क्रमांक क्रमशः 1 तथा 11 होगा। परमाणु को उदासीन बनाए रखने के लिए उसमें इलेक्ट्रॉनों की संख्या, प्रोटॉनों की संख्या (परमाणु संख्या Z) के बराबर होगी। उदाहरणार्थ– हाइड्रोजन तथा सोडियम परमाणु में इलेक्ट्रॉनों की संख्या क्रमशः 1 तथा 11 होती है।

***परमाणु संख्या* (Z) = परमाणु के नाभिक में प्रोटॉनों की संख्या**
= उदासीन परमाणु में इलेक्ट्रॉनों की संख्या (2.3)

नाभिक का धनावेश उसके प्रोटॉनों के कारण होता है, परंतु नाभिक का द्रव्यमान प्रोटॉनों तथा कुछ अन्य उदासीन कणों (जिसमें प्रत्येक का द्रव्यमान प्रोटॉन के द्रव्यमान के लगभग बराबर होता है) के कारण होता है। इस उदासीन कण को **न्यूट्रॉन** (n) कहते हैं। नाभिक में उपस्थित प्रोटॉनों और न्यूट्रॉनों को **न्यूक्लिऑन्स** (nucleons) कहते हैं। न्यूक्लिऑनों की कुल संख्या को परमाणु की द्रव्यमान संख्या (A) कहते हैं।

द्रव्यमान संख्या (A) = **प्रोटॉन की संख्या (Z)+ न्यूट्रॉन की संख्या** (n) **(2.4)**

2.2.4 समस्थानिक एवं समभारिक

किसी भी परमाणु के संघटन को तत्त्व के प्रतीक (X) द्वारा दर्शाया जा सकता है, जिसमें बाईं ओर एक पूर्व-लग्न लिखा जाता है, जो परमाणु द्रव्यमान संख्या (A) होती है। बाईं ओर ही अनुलग्नक के रूप में परमाणु संख्या (Z) लिखी जाती है, अर्थात् $^{A}_{Z}X$ **समभारिक** समान द्रव्यमान संख्या, परंतु भिन्न परमाणु संख्या के परमाणु होंगे; उदाहरणार्थ– $^{14}_{6}C$ तथा $^{14}_{7}N$। **समस्थानिक** वह परमाणु होते हैं, जिनकी परमाणु संख्या (Z) समान एवं द्रव्यमान संख्या (A) भिन्न होती है। दूसरे शब्दों में, समीकरण 2.4 के अनुसार, यह स्पष्ट है कि समस्थानिकों में अंतर का कारण नाभिक में उपस्थित भिन्न-भिन्न न्यूट्रॉनों की संख्या है। उदाहरण के लिए फिर से हाइड्रोजन परमाणु को लें। 99.985% हाइड्रोजन परमाणुओं में केवल एक प्रोटॉन होता है, जिसे **प्रोटियम** ($^{1}_{1}H$) कहते हैं। शेष हाइड्रोजन परमाणु में दो समस्थानिक होते हैं– **ड्यूटीरियम ($^{2}_{1}D$, 0.015%)**, जिसमें 1 प्रोटॉन तथा 1 न्यूट्रॉन होता है और **ट्राइटियम (Tritium, $^{3}_{1}T$)**, जिसमें 1 प्रोटॉन तथा 2 न्यूट्रॉन होते हैं। ट्राइटियम पृथ्वी में लेश मात्रा में पाया जाता है। समस्थानिकों के कुछ अन्य उदाहरण भी हैं; जैसे– कार्बन, जिसमें 6 प्रोटॉनों के अलावा 6,7 तथा 8 न्यूट्रॉन ($^{12}_{6}C$, $^{13}_{6}C$, $^{14}_{6}C$) होते हैं; क्लोरीन परमाणु, जिसमें 17 प्रोटॉनों के अलावा 18 तथा 20 न्यूट्रॉन ($^{35}_{17}Cl$, $^{37}_{17}Cl$) होते हैं।

समस्थानिकों के विषय में अंतिम महत्त्वपूर्ण बात यह है कि परमाणुओं के रासायनिक गुण इलेक्ट्रॉनों की संख्या द्वारा नियंत्रित होते हैं, जो नाभिक में प्रोटॉनों की संख्या द्वारा निर्धारित होती है। नाभिक में रासायनिक गुणों पर न्यूट्रॉनों की संख्या का प्रभाव बहुत कम होता है। अतः रासायनिक अभिक्रियाओं में सभी समस्थानिक एक सा व्यवहार दर्शाते हैं।

उदाहरण 2.1

$^{80}_{35}Br$ में प्रोटॉनों, न्यूट्रॉनों तथा इलेक्ट्रॉनों की संख्या का परिकलन कीजिए।

हल

यहाँ $^{80}_{35}Br$, Z = 35, A = 80, स्पीशीज़ उदासीन हैं।
प्रोटॉनों की संख्या = इलेक्ट्रॉनों की संख्या = Z = 35
न्यूट्रॉनों की संख्या = 80 – 35 = 45 (समीकरण 2.4)

© NCERT not to be republished

उदाहरण 2.2

किसी स्पीशीज़ में इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉनों की संख्या क्रमशः 18, 16 तथा 16 है। इसका प्रयुक्त प्रतीक लिखिए।

हल

परमाणु संख्या-प्रोटॉनों की संख्या = 16

यह तत्त्व सल्फर (S) है।

परमाणु द्रव्यमान संख्या = प्रोटॉनों की संख्या

+ न्यूट्रॉनों की संख्या

= 16 + 16 = 32

यह स्पीशीज़ उदासीन नहीं है, क्योंकि प्रोटॉनों की संख्या इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर नहीं है। यह एक ऋणायन (ऋणावेशित) है, जिसका आवेश इलेक्ट्रॉनों के आधिक्य के बराबर है = (18 – 16 = 2) इसका प्रतीक $^{32}_{16}S^{2-}$ है।

नोट : $^{A}_{Z}X$ संकेत का प्रयोग करने से पहले यह पता कर लें कि ये स्पीशीज़ उदासीन परमाणु हैं अथवा धनायन या ऋणायन हैं। यदि यह उदासीन परमाणु है, तो समीकरण (2.3) मान्य है, जिसमें

प्रोटॉनों की संख्या = इलेक्ट्रॉनों की संख्या = परमाणु संख्या होती है। यदि स्पीशीज़ एक आयन है, तो यह निर्धारित कीजिए कि प्रोटॉनों की संख्या इलेक्ट्रॉनों की संख्या से अधिक है या कम यदि अधिक है तो केटायन (धनायन) और कम है, तो ऐनायन (ऋणायन) होगा। न्यूट्रॉनों की संख्या हमेशा A – Z से दी जाती है, चाहे स्पीशीज़ उदासीन हो अथवा आयन हो।

2.2.5 रदरफोर्ड मॉडल के दोष

जैसा कि आप जान चुके हैं रदरफोर्ड का नाभिकीय मॉडल सौरमंडल का एक छोटा रूप था, जिसमें नाभिक को भारी सूर्य की तरह और इलेक्ट्रॉनों को हल्के ग्रहों की तरह सोचा गया था। जब सौरमंडल पर चिरसम्मत यांत्रिकी* को लागू किया जाता है तो पता चलता है कि ग्रह सूर्य के चारों ओर निश्चित कक्षाओं में घूमते हैं। ग्रहों के बीच गुरुत्वाकर्षण बल को $\left(G.\frac{m_1 m_2}{r^2}\right)$ के द्वारा दिया जा सकता है। जहाँ m_1 और m_2 द्रव्यमान, r उन द्रव्यमानों के बीच की दूरी और G गुरुत्वाकर्षण स्थिरांक होता है। इस सिद्धांत से ग्रहों की कक्षाओं के बारे में सही-सही गणना की जा सकती है, जो प्रायोगिक मापन से मेल खाती है।

सौरमंडल और नाभिकीय मॉडल में समानता से यह सुझाव मिलता है कि इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर निश्चित कक्षाओं में गति करते हैं, इसके अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन और नाभिक के बीच कूलॉम बल (kq_1q_2/r^2) होता है, जहाँ q_1 और q_2 आवेश, r उन आवेशों के मध्य की दूरी और k आनुपातिकता स्थिरांक है। कूलॉम बल गणितीय रूप में गुरुत्वाकर्षण बल के समान होता है। परंतु जब कोई पिंड किसी कक्षा में गति करता है, तो इसमें त्वरण (acceleration) होना चाहिए। यदि पिंड किसी कक्षा में स्थिर वेग से गति कर रहा हो, तो भी दिशा परिवर्तन के कारण उसमें त्वरण होना चाहिए। अतः नाभिकीय मॉडल में कक्षाओं में घूमते ग्रहों की तरह इलेक्ट्रॉन का भी त्वरण होना चाहिए। मैक्सवेल के विद्युत् चुंबकीय सिद्धांत के अनुसार, त्वरित आवेशित कणों को विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का उत्सर्जन करना चाहिए (ग्रहों के साथ ऐसा इसलिए नहीं होता, क्योंकि वे आवेशित नहीं होते)। इसलिए किसी कक्षा में उपस्थित इलेक्ट्रॉन से विकिरण उत्सर्जित होगा। इस विकिरण के लिए ऊर्जा इलेक्ट्रॉनिक गति से प्राप्त होगी। इस प्रकार कक्षा (orbit) छोटी होती जाएगी। गणनाओं से यह पता चलता है कि इलेक्ट्रॉन को सर्पिल पथ (spiral) से नाभिक में पहुँचने में 10^{-8}s लगेंगे, किंतु वास्तव में ऐसा नहीं होता है। इस प्रकार यदि इलेक्ट्रॉन की गति का चिरसम्मत यांत्रिकी तथा विद्युत्-चुंबकीय सिद्धांत के अनुसार वर्णन किया जाए, तो रदरफोर्ड का परमाणु मॉडल किसी परमाणु के स्थायित्व की व्याख्या नहीं कर पाता है। आप यह पूछ सकते हैं कि यदि कक्षाओं में इलेक्ट्रॉनों की गति से परमाणु अस्थायी हो जाता है, तो क्यों नहीं हम इलेक्ट्रॉनों को नाभिक के चारों ओर स्थिर मान लेते हैं? कारण यह है कि यदि इलेक्ट्रॉनों को स्थिर माना जाता है, तो अत्यधिक घनत्व वाले नाभिक और इलेक्ट्रॉनों के बीच स्थिर वैद्युत् आकर्षण बल इन इलेक्ट्रॉनों को नाभिक की ओर खींच लेगा, जिससे थॉमसन परमाणु मॉडल का एक लघु रूप प्राप्त होगा।

रदरफोर्ड के परमाणु मॉडल का एक दूसरा गंभीर दोष यह है कि यह परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना के बारे में कुछ भी वर्णन नहीं करता, अर्थात् इससे यह पता नहीं चलता कि इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर किस प्रकार विद्यमान हैं और इनकी ऊर्जा क्या है?

*चिरसम्मत यांत्रिकी सैद्धांतिक विज्ञान है, जो न्यूटन के 'गति के नियमों' पर आधारित है। यह स्थूल वस्तुओं के 'गति के नियमों' को समझाती है।

© NCERT not to be republished

2.3 बोर के परमाणु मॉडल के विकास की पृष्ठभूमि

ऐतिहासिक रूप में द्रव्य के साथ विकिरण की अन्योन्य क्रियाओं के अध्ययन से प्राप्त परिणामों से परमाणुओं एवं अणुओं की संरचना के संबंध में अत्यधिक सूचना प्राप्त हुई। नील बोर ने इन परिणामों का उपयोग करके रदरफोर्ड द्वारा प्रतिपादित मॉडल में सुधार किया। बोर के परमाणु मॉडल के विकास में दो बिंदुओं की अहम भूमिका रही है।

(i) विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का द्वैत व्यवहार होना, जिसका अर्थ यह है कि विकिरण तरंग तथा कण दोनों के गुण प्रदर्शित करते हैं।

(ii) परमाणु स्पेक्ट्रम से संबंधित प्रायोगिक परिणाम।

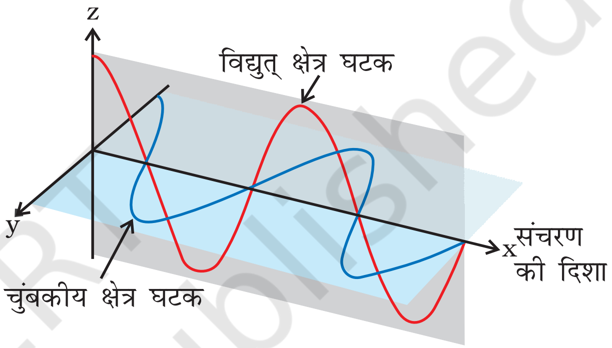
पहले हम विद्युत चुंबकीय विकिरण के द्वैत व्यवहार की चर्चा करेंगे। परमाणु स्पेक्ट्रम के प्रायोगिक परिणामों की चर्चा खण्ड 2.4 में की जाएगी।

2.3.1 विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की तरंग प्रकृति

उन्नीसवीं सदी के मध्य में भौतिकीविदों ने गरम वस्तुओं से अवशोषित एवं उत्सर्जित होने वाले विकिरणों का सक्रियता से अध्ययन किया। इन विकिरणों को ऊष्मीय विकिरण कहा जाता है। उन्होंने यह जानने की कोशिश की कि ऊष्मीय विकिरण किससे बने होते हैं। अब यह भली – भाँति ज्ञात है कि ऊष्मीय विकिरण विभिन्न आवृतियों अथवा तरंगदैर्घ्यों वाली विद्युत चुंबकीय तरंगों से बने होते हैं यह अनेकों आधुनिक अवधारणाओं पर आधारित है जो कि उन्नीसवीं सदी के मध्य तक ज्ञात नहीं थीं। ऊष्मीय विकिरण के नियमों का सर्वप्रथम सक्रियता से अध्ययन 1850 में हुआ। 1870 के आरंभ में जेम्स क्लार्क मैक्सवेल ने यह सिद्धांत विकसित किया कि विद्युत् चुंबकीय तरंगें आवेशित कणों द्वारा उत्पन्न होती हैं। इस सिद्धांत का प्रायोगिक सत्यापन बाद में हेनरी हर्ट्स् ने किया। यहाँ हम विद्युत् चुंबकीय विकिरणों के विषय में कुछ तथ्यों को जानेंगे। जेम्स मैक्सवेल (सन् 1870) ने सबसे पहले आवेशित पिंडों के बीच अन्योन्य क्रियाओं और स्थूल स्तर पर विद्युत् तथा चुंबकीय क्षेत्रों के व्यवहार की व्याख्या की। उसने यह सुझाव दिया कि विद्युत् आवेशित कणों को जब त्वरित किया जाता है, तो एकांतर विद्युत् एवं चुंबकीय क्षेत्र उत्पन्न होते हैं, यह क्षेत्र विद्युत् एवं चुंबकीय तरंगों (waves) के रूप में संचरित होते हैं, **जिन्हें विद्युत्-चुंबकीय तरंग अथवा विद्युत्-चुंबकीय विकिरण** कहते हैं।

प्रकाश भी विकिरण का एक रूप है, जिसकी जानकारी वर्षों पूर्व से है और पुरातन काल से इसकी प्रकृति के बारे में समझने की कोशिश की गई। पूर्व में (न्यूटन) प्रकाश को कणों (कणिकाएँ, corpuscles) का बना हुआ माना जाता था। 19वीं शताब्दी में प्रकाश की तरंग-प्रकृति प्रतिपादित हुई।

पहली बार मैक्सवेल ने बताया कि प्रकाश तरंगें दोलायमान विद्युत् तथा चुंबकीय व्यवहार से संबंधित होती हैं (चित्र 2.6), यद्यपि वैद्युत्-चुंबकीय तरंग की गति की प्रकृति जटिल होती है, लेकिन हम यहाँ कुछ सामान्य गुणों पर विचार करेंगे।



चित्र 2.6 *विद्युत्-चुंबकीय तरंग के विद्युत् तथा चुंबकीय क्षेत्र घटक। ये घटक समान तरंग-दैर्घ्य, आवृत्ति, गति तथा आयाम वाले होते हैं, किंतु वे एक दूसरे के लंबवत तलों में कंपन करते हैं।*

(i) दोलायमान आवेशित कणों द्वारा उत्पन्न विद्युत् तथा चुंबकीय क्षेत्र एक दूसरे के लंबवत होते हैं। ये दोनों तरंग के संचरण की दिशा के भी लंबवत् होते हैं। विद्युत्-चुंबकीय तरंग का एक सरल रूप चित्र 2.6 में दिखाया गया।

(ii) ध्वनि अथवा जल-तरंगों के विपरीत विद्युत्-चुंबकीय तरंगों को किसी माध्यम की आवश्यकता नहीं होती और ये निर्वात में गति कर सकती हैं।

(iii) अब यह तथ्य अच्छी तरह स्थापित हो चुका है कि विद्युत्-चुंबकीय विकिरण कई प्रकार के होते हैं, जिनकी तरंग-दैर्घ्य या आवृत्ति एक दूसरे से भिन्न होती है। ये एक साथ मिलकर विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम बनाते हैं (चित्र 2.7)। स्पेक्ट्रम के भिन्न-भिन्न क्षेत्रों के भिन्न-भिन्न नाम हैं। कुछ उदाहरण हैं: रेडियो-आवृत्ति (radiofrequency) क्षेत्र, (10^6 Hz के लगभग), जिसका उपयोग प्रसारण में किया जाता है; सूक्ष्म तरंग (microwave) क्षेत्र, 10^2 Hz के लगभग), जिसका उपयोग रडार में किया जाता है;

© NCERT not to be republished

अवरक्त (infrared) क्षेत्र, (10^{13}Hz के लगभग), जिसका उपयोग गरम करने में होता है तथा पराबैंगनी (ultraviolet) क्षेत्र, 10^{16} Hz के लगभग, जो सूर्य की विकिरण का एक भाग होता है। लगभग 10^{15} Hz के थोड़े से क्षेत्र को साधारणतया दृश्य (visible) प्रकाश कहते हैं। केवल यही वह क्षेत्र है, जिसे हमारी आँखें देख (संसूचित कर) सकती हैं, अदृश्य क्षेत्रों को पहचानने के लिए विशेष प्रकार के यंत्रों की आवश्यकता होती है।

(iv) विद्युत्-चुंबकीय विकिरण को दर्शाने के लिए विभिन्न प्रकार के मात्रकों का उपयोग किया जाता है। इन विकिरणों को आवृत्ति (ν) तथा तरंग-दैर्घ्य (λ) द्वारा चारित्रित किया जाता है। आवृत्ति (ν) का SI मात्रक हेनरिक हर्ट्स के नाम पर हर्ट्स है (Hz, s^{-1})। इसको तरंगों की उस संख्या के रूप में परिभाषित किया जाता है, जो किसी बिंदु से प्रति सेकंड गुजरती है।

तरंग-दैर्घ्य के मात्रक लंबाई के मात्रक होने चाहिए। सामान्यत: इसकी माप मीटर (m) में होती है। चूँकि विद्युत्-चुंबकीय विकिरण में छोटी तरंग-दैर्घ्य की तरंगें होती हैं। इसके लिए छोटे मात्रकों की आवश्यकता होती है अत: चित्र 2.7 में विभिन्न तरंग-दैर्घ्यों अथवा आवृत्तियों वाली भिन्न-भिन्न प्रकार की विद्युत्-चुंबकीय विकिरणों को दिखाया गया है।

निर्वात में सभी प्रकार के विद्युत्-चुंबकीय विकिरण, चाहे उनकी तरंग-दैर्घ्य कुछ भी हो, एक समान गति, अर्थात् 3.0×10^8 m s^{-1} (2.997925×10^8 m s^{-1}) से चलते हैं। इस गति को **प्रकाश की गति** (speed of light) कहते हैं और c चिह्न से दर्शाते हैं। आवृत्ति (ν) तरंग-दैर्घ्य (λ) तथा प्रकाश के वेग (c) को निम्नलिखित समीकरण (2.5) द्वारा संबंधित करते हैं–

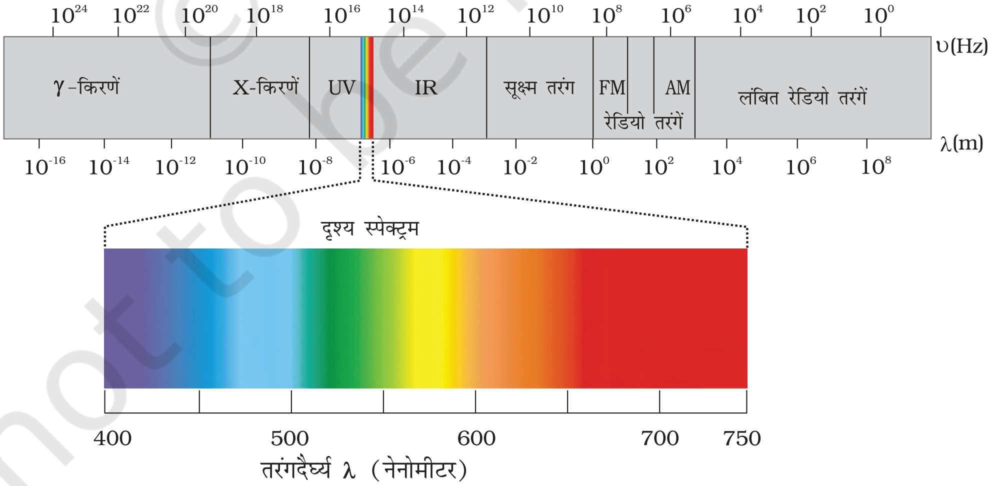
$$c = \nu \lambda \qquad (2.5)$$

तरंगों को बताने के लिए एक दूसरी राशि, तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) का उपयोग किया जाता है। प्रति इकाई लंबाई में, तरंग-दैर्घ्य की संख्या को **तरंग-संख्या** (wave number) कहते हैं। इसका मात्रक तरंग-दैर्घ्य के मात्रक का व्युत्क्रम अर्थात् m^{-1} होता है, लेकिन सामान्यत: प्रयोग होने वाला मात्रक cm^{-1} (SI मात्रक नहीं) है।

2.3.2 विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की कणीय प्रकृति : प्लांक का क्वांटम सिद्धांत

विवर्तन* (diffraction) तथा व्यतिकरण ** (interference) जैसी कुछ प्रायोगिक परिघटनाओं को विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की तरंग प्रकृति द्वारा समझाया जा सकता है, लेकिन कुछ प्रेक्षणों को 19वीं शताब्दी के भौतिक विज्ञान (जो 'पारंपरिक भौतिकी' कहलाती है) के विद्युत्-चुंबकीय सिद्धांत की सहायता से भी वर्णित नहीं किया जा सकता। ये प्रेक्षण निम्नलिखित हैं–

(i) गरम पिंड से विकिरण का उत्सर्जन (कृष्णिका विकिरण black body radiation);



चित्र 2.7 (क) विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का स्पेक्ट्रम (ख) दृश्य स्पेक्ट्रम। पूरे स्पेक्ट्रम का एक छोटा सा भाग दृश्यक्षेत्र होता है

* किसी बाधा के आसपास तरंग के मुड़ने को **विवर्तन** कहते हैं।

** एक समान आवृत्ति वाली दो तरंगें मिलकर एक ऐसी तरंग देती हैं, जिसका त्रिविम में प्रत्येक बिंदु पर विक्षोभ, प्रत्येक तरंग के उस बिंदु पर विक्षोभ का बीजगणितीय या सदिश योग होता है। तरंगों का इस प्रकार का संयोजन **व्यतिकरण** कहलाता है।

© NCERT not to be republished

उदाहरण 2.3

ऑल इंडिया रेडियो (दिल्ली) का विविध भारती स्टेशन 1,368 KHz (किलो हर्ट्ज) की आवृत्ति पर प्रसारण करता है। संचारक (transmitter) द्वारा उत्सर्जित विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की तरंग-दैर्घ्य ज्ञात कीजिए। यह विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के किस क्षेत्र से संबंधित है?

हल

तरंग-दैर्घ्य, $\lambda = \frac{c}{\nu}$

जहाँ c निर्वात् में विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का वेग और ν आवृत्ति है। दिए गए मानों को प्रतिस्थापित करने पर

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$= \frac{3.00 \times 10^8 \text{m s}^{-1}}{1368 \text{ kHz}}$$

$$= \frac{3.00 \times 10^8 \text{m s}^{-1}}{1368 \times 10^3 \text{s}^{-1}}$$

$$= 219.3 \text{m}$$

यह रेडियो तरंग की अभिलाक्षणिक तरंग-दैर्घ्य है।

उदाहरण 2.4

दृश्य स्पेक्ट्रम के तरंग-दैर्घ्य का परास बैंगनी (400 nm) से लाल (750 nm) तक है। इन तरंग-दैर्घ्यों को आवृत्तियों (Hz) में प्रकट कीजिए ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$)।

हल

समीकरण 2.5 के अनुसार, बैंगनी प्रकाश की आवृत्ति

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{m s}^{-1}}{400 \times 10^{-9} \text{m}}$$

$$= 7.50 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

लाल प्रकाश की आवृत्ति

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ms}^{-1}}{750 \times 10^{-9} \text{m}} = 4.00 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

दृश्य स्पेक्ट्रम का परास आवृत्ति के रूप में 4.0×10^{14} से 7.0×10^{14} Hz तक है।

उदाहरण 2.5

5800 A° तरंग-दैर्घ्य वाले पीले विकिरण की (क) तरंग-संख्या और (ख) आवृत्ति की गणना कीजिए।

हल

(क) तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) की गणना

$$\lambda = 5800\text{Å} = 5800 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= 5800 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{5800 \times 10^{-10} \text{ m}}$$

$$= 1.724 \times 10^6 \text{m}^{-1}$$

$$= 1.724 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

(ख) आवृत्ति (ν) की गणना

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5800 \times 10^{-10} \text{ m}} = 5.172 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

(ii) धातु की सतह से विकिरण के टकराने पर इलेक्ट्रॉनों का निष्कासन (प्रकाश-विद्युत् प्रभाव);

(iii) ठोसों में तापमान के फलन के रूप में ऊष्माधारिता का परिवर्तन;

(iv) विशेषकर हाइड्रोजन के संदर्भ में परमाणुओं में देखे गए रेखा स्पेक्ट्रम।

ये परिघटनाएँ इंगित करती हैं कि निकाय केवल किसी विशेष मात्रा में ही ऊर्जा ले सकता है। सभी संभावित ऊर्जाएँ ग्रहण अथवा उत्सर्जित नहीं की जा सकतीं।

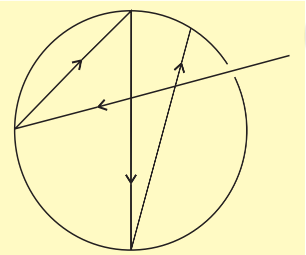
यह ध्यान देने वाली बात है कि सन् 1900 में मैक्स प्लांक द्वारा सबसे पहले उपरोक्त उल्लेखित कृष्णिका विकरण की कोई ठोस व्याख्या की गई। आइए हम पहले इस परिघटना को समझने का प्रयत्न करें जिसे आगे दिया गया है।

गरम वस्तुएँ विस्तृत परास में विद्युत् चुंबकीय तरंग-दैर्घ्यों के विकिरण उत्सर्जित करती हैं। उच्च ताप पर विकिरण का बड़ा भाग स्पेक्ट्रम के दृश्य भाग में होता है जब ताप बढ़ाया जाता है तो लघु तरंग दैर्घ्य (नीला प्रकाश) अधिक मात्रा में उत्पन्न होता है। उदाहरण के लिए जब किसी लोहे की छड़ को भट्ठी में गरम करते हैं, तब इसका रंग पहले हल्का लाल होता है। जैसे-जैसे ताप बढ़ता जाता है, वैसे-वैसे वह अधिक लाल होता जाता है। जब इसे और गरम किया जाता है, तब इससे निकलने वाली विकिरण का रंग सफेद हो जाता है और जब ताप बहुत अधिक होता है, तब यह नीला हो जाता है। इसका

© NCERT not to be republished

अर्थ यह है कि लाल विकिरण किसी विशेष ताप पर अधिक तीव्र होते हैं तथा दूसरे किसी ताप पर नीले विकिरण अधिक तीव्र होते हैं। अर्थात् गर्म वस्तुओं द्वारा उत्सर्जित विभिन्न तरंग दैर्घ्यों के विकिरणों की तीव्रता वस्तुओं के ताप पर निर्भर करती है। 1850 के अंत तक यह ज्ञात हो चुका था कि विभिन्न द्रव्यों से निर्मित वस्तुएँ यदि विभिन्न तापों पर रखी हों तो वो विभिन्न मात्रा में विकिरण उत्सर्जित करती हैं। इसके अतिरिक्त यह भी कि जब किसी वस्तु की सतह पर प्रकाश (विद्युत् चुंबकीय विकिरण) विकिरित किया जाता है तो विकिरित ऊर्जा का कुछ भाग ऐसे ही परावर्तित होता है, कुछ भाग अवशोषित होता है तथा कुछ भाग प्रेषित हो जाता है। अपूर्ण अवशोषण का कारण यह है कि नियमानुसार साधारण वस्तुएँ विकिरण की अपूर्ण अवशोषक होती हैं।

एक ऐसा आदर्श पिंड जो हर प्रकार की आवृत्ति के विकिरणों को एक समान उत्सर्जित तथा अवशोषित करता है, कृष्णिका (black body) कहलाता है तथा इस पिंड से उत्सर्जित विकिरण को **कृष्णिका विकिरण** कहते हैं। वास्तव में ऐसा कोई पिंड नहीं होता। कार्बन ब्लैक लगभग कृष्णिका के बहुत समान होता है। कृष्णिका का एक अच्छा भौतिक सन्निकटन सूक्ष्म छिद्र युक्त एक गुहा होती है [चित्र 2.8 (क)] जिसमें एक छिद्र के अलावा अन्य कोई द्वार नहीं होता। गुहा में छिद्र से प्रवेश करने वाली कोई भी किरण गुहा की भीतरी दीवारों से परावर्तित होती रहती है और अन्त में गुहा की दीवार द्वारा अवशोषित हो जाती है। कृष्णिका, विकिरणी ऊर्जा की आदर्श रेडिएटर भी होती है। इसके अतिरिक्त कृष्णिका अपने परिवेश के साथ तापीय साम्य में होती है। यह दिए गए समय में प्रति इकाई क्षेत्रफल में उतनी ऊर्जा विसरित करती है जितनी उसने परिवेश से अवशोषित की थी। कृष्णिका से उत्सर्जित प्रकाश की मात्रा (विकिरण की तीव्रता) तथा उसका स्पेक्ट्रम में वितरण केवल उसके ताप पर निर्भर करता है। दिए गए तापमान पर, उत्सर्जित विकिरण की तीव्रता तरंग-दैर्घ्य के बढ़ने के साथ बढ़ती है। किसी एक तरंग-दैर्घ्य पर यह अधिकतम होती है, उसके बाद तरंग-दैर्घ्य के और बढ़ाने पर वह घटनी शुरू होती है, जैसा चित्र 2.8 (ख) में दिखाया गया है। इसके अतिरिक्त जैसे-जैसे ताप बढ़ता है वक्र का उच्चिष्ठ (maxima) लघु तरंग-दैर्घ्य की ओर स्थानांतरित हो जाता है। विकिरण की तीव्रता का पूर्वानुमान लगाने के लिए

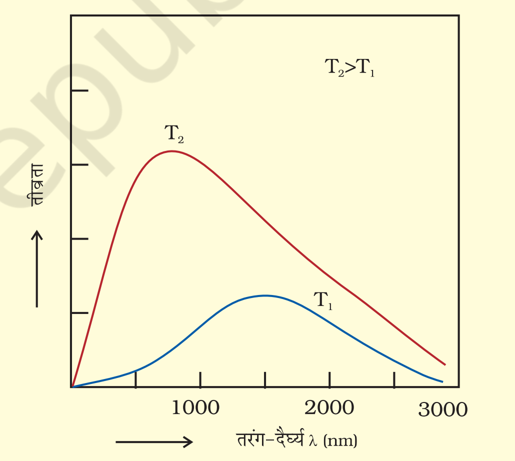


चित्र 2.8 (क) कृष्णिका

विकिरण की तीव्रता को तरंग-दैर्घ्य के फलन के रूप में प्रस्तुत करने के अनेक प्रयास हुए।

प्रकाश के तरंग सिद्धांत के आधार पर उपरोक्त परिणामों की संतोषजनक व्याख्या नहीं की जा सकी। मैक्स प्लांक ने इस मान्यता के आधार पर संतोषजनक परिणाम प्राप्त किया कि विकिरण का अवशोषण और उत्सर्जन दोलित्रों (कृष्णिका की दीवारों के परमाणु) से उत्पन्न होता है। यह लगातार विद्युत् चुंबकीय विकिरणों के दोलित्रों के साथ ऊर्जा का आदान-प्रदान करते रहते हैं। प्लांक ने यह माना कि विकिरण को ऊर्जा के विविक्त (discrete) भागों में बाँटा जा सकता है। मैक्स प्लांक ने मान्यता दी कि परमाणु और अणु केवल विविक्त (discrete) मात्राओं में ऊर्जा उत्सर्जित (या अवशोषित) करते हैं, न कि अनवरत रूप में। विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के रूप में ऊर्जा की जिस न्यूनतम मात्रा का उत्सर्जन (या अवशोषण) होता है, उसे प्लांक द्वारा **क्वांटम** (quantum) नाम दिया गया। विकिरण के एक क्वांटम की ऊर्जा (E) उसकी आवृत्ति (ν) के समानुपाती होती है। इसे समीकरण (2.6) द्वारा व्यक्त किया जाता है–

$$E = h\nu \qquad (2.6)$$



चित्र 2.8 (ख) तरंग-दैर्घ्य तीव्रता संबंध

आनुपातिकता स्थिरांक, h, को **प्लांक स्थिरांक** कहा जाता है और उसका मान 6.626×10^{-34} Js होता है।

क्वान्टीकरण की तुलना सीढ़ियों पर खड़े होने से की गई है। कोई भी व्यक्ति सीढ़ियों के किसी भी पायदान पर खड़ा हो सकता है परन्तु उसके लिए सीढ़ी के दो पायदानों के बीच में खड़ा होना संभव नहीं है। ऊर्जा का मान निम्नलिखित समुच्चय में से कोई भी हो सकता है परन्तु इन मानों के बीच में कोई मान नहीं हो सकता।

$E = 0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \ldots n h\nu \ldots$

© NCERT not to be republished

इस सिद्धांत के अनुसार, प्लांक कृष्णिका से विभिन्न तापों पर उत्सर्जित विकिरण के तीव्रता-वितरण की आवृत्ति अथवा तरंग-दैर्घ्य के फलन के रूप में व्याख्या कर सके।

मैक्स प्लांक
(1858-1947)

मैक्स प्लांक एक जर्मन भौतिकी वैज्ञानिक थे। उन्होंने सन् 1879 में म्युनिख विश्वविद्यालय से सैद्धांतिक भौतिकी में पी.एच.डी. की उपाधि ग्रहण की। वे सन् 1888 में बर्लिन विश्वविद्यालय के इंस्टिच्यूट ऑफ थियोरेटिकल फिजिक्स (Institute of theoretical Physics) में निदेशक नियुक्त किए गए। उनके द्वारा दिए गए क्वांटम सिद्धांत के लिए उन्हें सन् 1918 में भौतिकी में नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया। उन्होंने ऊष्मा-गतिकी और भौतिकी के अन्य क्षेत्रों में भी महत्त्वपूर्ण योगदान दिया।

प्रकाश-विद्युत् प्रभाव

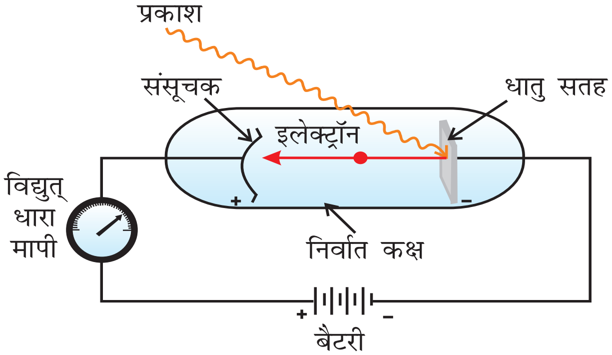
सन् 1887 में एच. हर्ट्स ने एक बहुत ही दिलचस्प प्रयोग किया, जिसमें कुछ धातुओं (जैसे– पोटैशियम, रूबीडियम, सीजियम, इत्यादि) की सतह पर उपयुक्त आवृत्ति वाला प्रकाश डालने पर जैसा चित्र 2.9 में दिखाया गया है, इलेक्ट्रॉन निकलते हैं। इस परिघटना को **प्रकाश विद्युत् प्रभाव** कहते हैं। इस प्रयोग से प्राप्त परिणाम इस प्रकार हैं–

(i) धातु की सतह से प्रकाशपुंज के टकराते ही उस सतह से इलेक्ट्रॉन निकलते हैं, अर्थात् धातु की सतह से इलेक्ट्रॉन निष्कासन तथा सतह पर प्रकाशपुंज के टकराने के बीच कोई समय-अंतराल (time lag) नहीं होता।

(ii) निष्कासित इलेक्ट्रॉनों की संख्या प्रकाश की तीव्रता के समानुपाती होती है।

(iii) प्रत्येक धातु के लिए एक अभिलाक्षणिक न्यूनतम आवृत्ति होती है, जिसे देहली आवृत्ति (threshold frequency) कहते हैं और जिससे कम आवृत्ति पर प्रकाश-विद्युत् प्रभाव प्रदर्शित नहीं होता है। $v > v_0$ आवृत्ति पर निष्कासित इलेक्ट्रॉनों की कुछ गतिज ऊर्जा होती है। गतिज ऊर्जा प्रयुक्त प्रकाश की आवृत्ति के बढ़ने के साथ बढ़ती है।

उपरोक्त सारे परिणामों की व्याख्या पारंपरिक भौतिकी के नियमों के आधार पर नहीं की जा सकी। उन नियमों के अनुसार, प्रकाश की किरण की ऊर्जा की मात्रा प्रकाश की तीव्रता पर



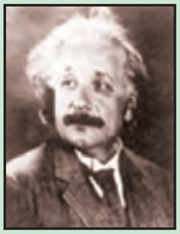
चित्र 2.9 प्रकाश विद्युत्-प्रभाव के अध्ययन के लिए उपकरण। एक निर्वात् कक्ष में एक धातु की साफ सतह पर एक निश्चित आवृत्ति वाली प्रकाश की किरण टकराती है। धातु से इलेक्ट्रॉन निष्कासित होते हैं। ये एक संसूचक द्वारा गिने जाते हैं, जो उनकी गतिज ऊर्जा का मापन करता है

निर्भर करती है। दूसरे शब्दों में, निष्कासित इलेक्ट्रॉनों की संख्या और उनसे संबंधित गतिज ऊर्जा की व्याख्या प्रकाश की तीव्रता से की जा सकती है। यद्यपि ऐसा देखा गया है कि निष्कासित इलेक्ट्रॉनों की संख्या प्रकाश की तीव्रता पर निर्भर करती है, लेकिन इन इलेक्ट्रॉनों की गतिज ऊर्जा तीव्रता पर निर्भर नहीं करती है। उदाहरण के लिए, पोटैशियम के टुकड़े पर यदि किसी भी तीव्रता का लाल रंग का प्रकाश [$v = (4.3$ से $4.6) \times 10^{14}$ Hz] कई घंटों तक डाला जाए, तो भी कोई प्रकाशिक इलेक्ट्रॉनों का निष्कासन नहीं होता है, परंतु जैसे ही पीले रंग का कम तीव्रता का प्रकाश $v = 5.1$ से 5.2×10^{14} Hz पोटैशियम पर डाला जाता है, तो प्रकाश-विद्युत् प्रभाव दिखाई देता है। पोटैशियम धातु के लिए देहली आवृत्ति (v_0) 5.0×10^{14} Hz है।

विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के प्लांक के क्वांटम सिद्धांत का उपयोग करते हुए आइंस्टीन (1905) प्रकाश-विद्युत् प्रभाव को समझने में सफल हुए।

धातु की सतह पर प्रकाश पुंज के टकराने को कणों (फोटॉनों) के पुंज का टकराना समझा जा सकता है। जब कोई पर्याप्त ऊर्जा वाला फोटॉन धातु के परमाणु के इलेक्ट्रॉन से टकराता है, तो वह इलेक्ट्रॉन को परमाणु से तुरंत बाहर निकाल देता है। फोटॉन की ऊर्जा जितनी अधिक होगी, उतनी ही ऊर्जा वह इलेक्ट्रॉन को देगा और निष्कासित इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा उतनी ही अधिक होगी। दूसरे शब्दों में, निष्कासित इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की आवृत्ति के समानुपाती होगी। चूँकि टकराने वाले फोटॉन की ऊर्जा hv है और इलेक्ट्रॉन को निष्कासित करने के लिए आवश्यक न्यूनतम ऊर्जा hv_0 (जिसे **कार्यफलन**, W_0 भी कहते हैं) ऊर्जा में अंतर ($hv - hv_0$)

© NCERT not to be republished



अल्बर्ट आइंस्टीन

(1879-1955)

जर्मनी में पैदा हुए अमेरिकी भौतिकी वैज्ञानिक अल्बर्ट आइंस्टीन विश्व के दो महान भौतिकी वैज्ञानिकों में से एक माने जाते हैं। (दूसरे वैज्ञानिक ईज़ाक न्यूटन थे)। सन् 1905 में, जब वे बर्न में एक स्विस पेटेंट आफिस में तकनीकी सहायक थे, तब विशेष आपेक्षकीयता, ब्राउनी गति और प्रकाश-विद्युत् प्रभाव पर छपे उनके तीन शोध-पत्रों ने भौतिकी के विकास को बहुत प्रभावित किया। उन्हें सन् 1921 में प्रकाश-विद्युत् प्रभाव की व्याख्या के लिए भौतिकी में नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया।

फोटोइलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा में स्थानांतरित हो जाती है। ऊर्जा के संरक्षण (conservation of energy) के नियम का अनुसरण करते हुए निष्कासित इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा समीकरण 2.7 द्वारा दी जाती है।

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}m_e v^2 \qquad (2.7)$$

जहाँ m_e इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान है और v इसका वेग है। अंत में, अधिक तीव्रता वाले प्रकाश में फोटॉनों की संख्या अधिक होगी और परिणामस्वरूप निष्कासित इलेक्ट्रॉनों की संख्या भी उस प्रयोग की तुलना में अधिक होगी, जिसमें कम तीव्रता के प्रकाश का उपयोग किया गया है।

विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का द्वैत व्यवहार

प्रकाश की कण समान प्रकृति ने वैज्ञानिकों के सामने असमंजस की स्थिति पैदा कर दी। एक तरफ तो इसने कृष्णिका विकिरण और प्रकाश-विद्युत् प्रभाव की संतोषजनक व्याख्या की, परंतु दूसरी तरफ यह प्रकाश की तरंग जैसे व्यवहार, जिससे विवर्तन, व्यतिकरण आदि परिघटनाओं की व्याख्या की जा सकती थी, के साथ युक्तिसंगत नहीं था। इस दुविधा को हल करने का एक ही उपाय था कि यह मान लिया जाए कि प्रकाश के कण और तरंग दोनों जैसे गुण होते हैं– अर्थात् प्रकाश का द्वैत व्यवहार होता है। प्रयोगों के आधार पर हम पाते हैं कि प्रकाश तरंग या कण के समान व्यवहार करता है। जब द्रव्य के साथ विकिरण की अन्योन्य क्रिया होती है, तब यह कण जैसे गुण प्रदर्शित करता है। जब विकिरण का संचरण होता है, तब यह तरंग जैसे गुण (व्यतिकरण और विवर्तन) दर्शाता है। द्रव्य और विकिरण की प्रचलित धाराओं को देखते हुए यह संकल्पना एकदम नई थी। लोगों को इसे स्वीकार करने में काफी समय लगा। जैसा आप आगे देखेंगे, कुछ सूक्ष्म कण (जैसे–इलेक्ट्रॉन) भी तरंगकण वाला द्वैत व्यवहार प्रदर्शित करते हैं

उदाहरण 2.6

5×10^{14} Hz आवृत्ति वाले विकिरण के एक मोल फोटॉन की ऊर्जा की गणना कीजिए।

हल

एक फोटॉन की ऊर्जा (E) निम्नलिखित समीकरण द्वारा दी जाती है–

$E = h\nu$

$h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s

$\nu = 5 \times 10^{14}$ s^{-1} (दिया गया)

$E = (6.626 \times 10^{-34}$ J s$) \times (5 \times 10^{14}$ s$^{-1})$

$= 3.313 \times 10^{-19}$ J

एक मोल फोटॉनों की ऊर्जा

$= (3.313 \times 10^{-19}$ J$) \times (6.022 \times 10^{23}$ mol$^{-1})$

$= 199.51$ kJ mol^{-1}

उदाहरण 2.7

100 वॉट का एक बल्ब 400 nm वाली तरंग-दैर्घ्य का एकवर्णी प्रकाश उत्सर्जित करता है। बल्ब द्वारा प्रति सेकंड उत्सर्जित फोटॉनों की संख्या की गणना कीजिए।

हल

बल्ब की विद्युत्-शक्ति = 100 वॉट = 100 Js^{-1}

एक फोटॉन की ऊर्जा $= E = h\nu = hc/\lambda$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3 \times 10^{8} \text{ m s}^{-1}}{400 \times 10^{-9} \text{m}}$$

सारणी 2.2 कुछ धातुओं के लिए कार्यफलन के मान

धातु	Li	Na	K	Mg	Cu	Ag
W_0 /eV	2.42	2.3	2.25	3.7	4.8	4.3

© NCERT not to be republished

$= 4.969 \times 10^{-19}\,J$

उत्सर्जित फोटॉनों की संख्या

$$\frac{100\ J\ s^{-1}}{4.969 \times 10^{-19}\ J} = 2.012 \times 10^{20}\ s^{-1}$$

उदाहरण 2.8

जब 300 nm तरंग-दैर्घ्य का विकिरण सोडियम धातु की सतह पर टकराता है, तो $1.68 \times 10^{5}\ J\ mol^{-1}$ गतिज ऊर्जा वाले इलेक्ट्रॉन उत्सर्जित होते हैं। सोडियम के इलेक्ट्रॉन के निष्कासन के लिए कम से कम कितनी ऊर्जा आवश्यक होगी? किसी प्रकाशिक इलेक्ट्रॉन के उत्सर्जन के लिए अधिकतम तरंग-दैर्घ्य क्या होगी?

हल

300 nm फोटॉन की ऊर्जा (E) इस प्रकार दी जाती है–

$$h\nu = hc / \lambda$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34}\ J\ s \times 3.0 \times 10^{8} m\ s^{-1}}{300 \times 10^{-9} m}$$

$= 6.626 \times 10^{-19}\ J$

एक मोल फोटॉनों की ऊर्जा

$= 6.626 \times 10^{-19}\ J \times 6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

$= 3.99 \times 10^{5}\ J\ mol^{-1}$

सोडियम से एक मोल इलेक्ट्रॉनों के निष्कासन के लिए आवश्यक न्यूनतम ऊर्जा

$= (3.99 - 1.68)\ 10^{5}\ J\ mol^{-1}$

$= 2.31 \times 10^{5}\ J\ mol^{-1}$

एक इलेक्ट्रॉन के लिए आवश्यक न्यूनतम ऊर्जा

$$= \frac{2.31 \times 10^{5} J\ mol^{-1}}{6.022 \times 10^{23}\ electrons\ mol^{-1}}$$

$= 3.84 \times 10^{-19}\ J$

इसकी संगत तरंग-दैर्घ्य इस प्रकार होगी–

$$\therefore \lambda = \frac{hc}{E}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} J\ s \times 3.0 \times 10^{8} m\ s^{-1}}{3.84 \times 10^{-19} J}$$

= 517nm (यह हरे रंग के प्रकाश से संबंधित है।)

उदाहरण 2.9

किसी धातु की देहली आवृत्ति ν_0, $7.0 \times 10^{14}\ s^{-1}$ है। यदि $\nu = 1.0 \times 10^{15}\ s^{-1}$ आवृत्ति वाला विकिरण धातु की सतह से टकराता है, तो उत्सर्जित इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा की गणना कीजिए।

हल

आइन्स्टीन के समीकरण के अनुसार गतिज ऊर्जा

$= \frac{1}{2} m_e v^2 = h(\nu - \nu_0)$

$= (6.626 \times 10^{-34}\ J\ s)$
$(1.0 \times 10^{15}\ s^{-1} - 7.0 \times 10^{14}\ s^{-1})$

$= (6.626 \times 10^{-34}\ J\ s)$
$(10.0 \times 10^{14}\ s^{-1} - 7.0 \times 10^{14}\ s^{-1})$

$= (6.626 \times 10^{-34}\ J\ s) \times (3.0 \times 10^{14}\ s^{-1})$

$= 1.988 \times 10^{-19}\ J$

2.3.3 क्वांटित* इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तरों के लिए प्रमाण : परमाण्विक स्पेक्ट्रा

प्रकाश की गति उस माध्यम की प्रकृति पर निर्भर करती है जिससे यह गुजरती है। एक माध्यम से दूसरे तक जाने पर प्रकाश की किरण अपने मूल पथ से मुड़ जाती है अथवा अपवर्तित (refract) हो जाती है।

प्रिज़्म में से सफेद प्रकाश की किरण को गुजारने से यह देखा गया कि कम तरंग-दैर्घ्य की तरंग लंबी तरंग-दैर्घ्य की तरंग की तुलना में अधिक झुक जाती है, क्योंकि साधारण सफेद प्रकाश में दृश्य परास में सभी तरंग-दैर्घ्यों वाली तरंगें होती हैं। सफेद प्रकाश की किरण रंगीन पट्टियों की एक शृंखला में फैल जाती है, जिसे **स्पेक्ट्रम** (spectrum) कहते हैं। लाल रंग, जिसकी तरंग-दैर्घ्य सबसे अधिक होती है, का विचलन सबसे कम और सबसे कम तरंग-दैर्घ्य वाले बैंगनी रंग का विचलन सबसे अधिक होता है। सफेद रंग का प्रकाश, जो हमें दिखाई देता है, के स्पेक्ट्रम का परास $7.50 \times 10^{14} Hz$ के बैंगनी रंग से लेकर $4 \times 10^{14} Hz$ के लाल रंग तक होता है। इस स्पेक्ट्रम को सतत स्पेक्ट्रम (continuous spectrum) कहते हैं– सतत इसलिए, क्योंकि बैंगनी रंग नीले रंग में और नीला रंग हरे रंग में मिलता है। अन्य रंगों के साथ भी ऐसा ही होता है। जब आकाश में इंद्रधनुष बनता है, तब भी ऐसा ही स्पेक्ट्रम दिखाई देता है। याद रखिए कि दृश्य प्रकाश विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का एक बहुत

* किसी गुणधर्म के लिए विविक्त (discreat) मानों के प्रतिबंध को **क्वांटीकरण** कहते हैं।

© NCERT not to be republished

छोटा भाग होता है (चित्र 2.7)। जब विद्युत्-चुंबकीय विकिरण द्रव्य के साथ अन्योन्य क्रिया करता है, तो परमाणु और अणु इस ऊर्जा का अवशोषण कर सकते हैं एवं उच्च ऊर्जा स्तर पर पहुँच जाते हैं। उच्च ऊर्जा स्तर पर ये अस्थायी अवस्था में होते हैं। ये जब कम ऊर्जा वाली अधिक स्थायी तलस्थ अवस्था में लौटते हैं, तो वे विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के विभिन्न क्षेत्रों में विकिरण उत्सर्जित करते हैं।

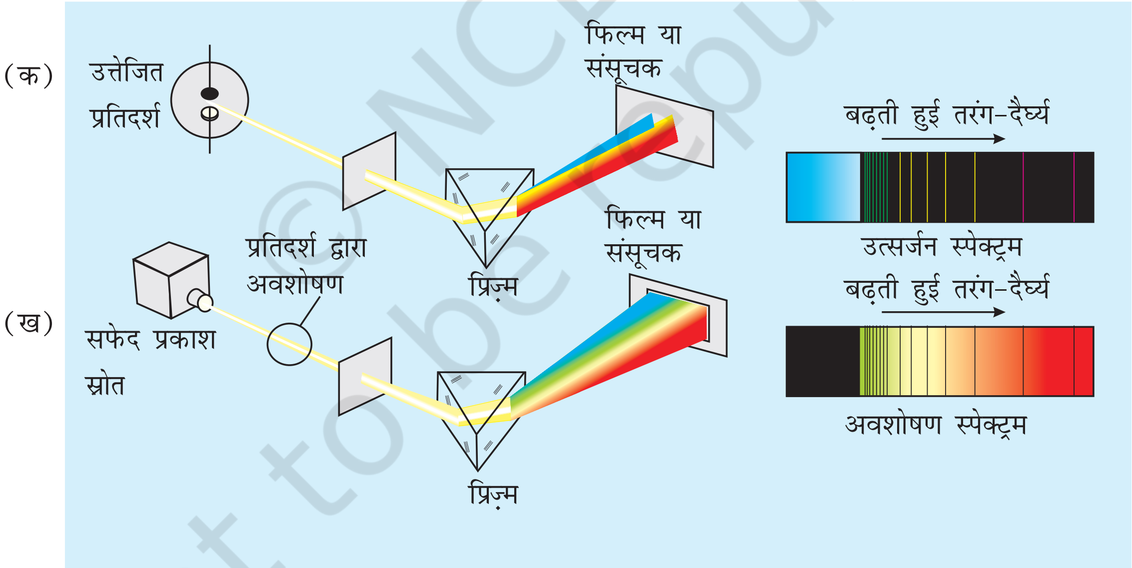
उत्सर्जन तथा अवशोषण स्पेक्ट्रा

किसी पदार्थ से ऊर्जा अवशोषण के बाद उत्सर्जित विकिरण का स्पेक्ट्रम 'उत्सर्जन स्पेक्ट्रा' कहलाता है। परमाणु अणु या आयन विकिरण के अवशोषण पर उत्तेजित हो जाते हैं। उत्सर्जन स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए किसी प्रतिदर्श को गरम करके अथवा विकिरणित करके ऊर्जा दी जाती है और जब प्रतिदर्श अवशोषित ऊर्जा को निष्कासित करता है, तो उत्सर्जित विकिरण की तरंग-दैर्घ्य (या आवृत्ति) को रिकॉर्ड कर लिया जाता है।

अवशोषण स्पेक्ट्रम उत्सर्जन स्पेक्ट्रम के फोटोग्राफीय निगेटिव की तरह होता है। जब एक सतत विकिरण को प्रतिदर्श पर डाला जाता है, तो वह विकिरण की कुछ तरंग-दैर्घ्य का अवशोषण कर लेता है। द्रव्य द्वारा अवशोषित विकिरण की संगत लुप्त तरंग-दैर्घ्य चमकीले सतत स्पेक्ट्रम में गहरे रंग की रेखाओं के रूप में प्रदर्शित होती है।

उत्सर्जन या अवशोषण स्पेक्ट्रम के अध्ययन को स्पेक्ट्रोमिती (spectroscopy) कहते हैं। जैसा ऊपर बताया गया है, दृश्य प्रकाश का स्पेक्ट्रम सतत होता है, क्योंकि उसमें दृश्य प्रकाश की लाल से बैंगनी तक सभी तरंग-दैर्घ्य उपस्थित होती हैं। इसके विपरीत गैस अवस्था में परमाणुओं का उत्सर्जन स्पेक्ट्रम लाल से बैंगनी तरंग-दैर्घ्यों में सतत् रूप से प्रदर्शित नहीं करता है, परंतु उनसे केवल विशेष तरंग-दैर्घ्यों वाला प्रकाश उत्सर्जित होता है, जिनके बीच में काले स्थान रहते हैं। ऐसे स्पेक्ट्रम को **रेखा स्पेक्ट्रम** अथवा **परमाण्वीय स्पेक्ट्रम** कहते हैं, क्योंकि उत्सर्जित विकिरण स्पेक्ट्रम में चमकीली रेखाओं के रूप में प्रदर्शित होता है (चित्र 2.10)।

इलेक्ट्रॉनिक संरचना के अध्ययन में रेखा-उत्सर्जन स्पेक्ट्रम का विशेष महत्त्व होता है। प्रत्येक तत्त्व का अपना एक विशेष



चित्र 2.10 (क) परमाण्वीय उत्सर्जन : *हाइड्रोजन परमाणुओं (या किसी और तत्त्व) के उत्तेजित प्रतिदर्श द्वारा उत्सर्जित प्रकाश को एक प्रिज़्म से गुज़ारकर विविक्त तरंग-दैर्घ्यों की रेखाओं में पृथक किया जाता है। अतः उत्सर्जन स्पेक्ट्रम, जो पृथक तरंग-दैर्घ्यों का फोटोग्राफीय संसूचन होता है, को 'रेखा स्पेक्ट्रम' कहा जाता है। किसी निश्चित आकार के प्रतिदर्श में बहुत अधिक संख्या में परमाणु होते हैं। हालाँकि कोई एक परमाणु किसी एक समय पर एक ही उत्तेजित अवस्था में हो सकता है, किंतु परमाणुओं के समूह में सभी संभव उत्तेजित अवस्थाएं होती हैं, जब ये परमाणु निम्न ऊर्जा-स्तर पर जाते हैं, तो उत्सर्जित प्रकाश से स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है।* ***(ख) परमाण्वीय अवशोषण:*** *जब सफेद प्रकाश को अनुत्तेजित हाइड्रोजन परमाणु से किसी रेखाछिद्र (slit) और फिर प्रिज़्म से गुजारा जाता है, तो प्राप्त प्रकाश में कुछ तरंग-दैर्घ्यों (जो चित्र 2.10 क में उत्सर्जित हुई थीं) की तीव्रता का अभाव हो जाता है। यह संसूचित स्पेक्ट्रम भी एक रेखा स्पेक्ट्रम होता है और उत्सर्जन स्पेक्ट्रम का फोटोग्राफीय निगेटिव होता है*

© NCERT not to be republished

रेखा-उत्सर्जन स्पेक्ट्रम होता है। रासायनिक विश्लेषणों में परमाणु स्पेक्ट्रम की अभिलाक्षणिक रेखाएँ अज्ञात परमाणुओं को पहचानने के लिए उसी प्रकार उपयोग में लाई जाती हैं, जिस प्रकार अंगुलियों के निशान मनुष्यों को पहचानने के लिए उपयोग में लाए जाते हैं। ज्ञात तत्त्व के परमाणुओं के उत्सर्जन स्पेक्ट्रम की रेखाओं का यथार्थ मिलान अज्ञात प्रतिदर्श की रेखाओं से तत्त्वों को पहचानने के लिए रॉबर्ट बुन्सेन (1811-1899) ने सर्वप्रथम किया।

रूबीडियम (Rb), सीज़ियम (Cs), थैलियम (Tl), इंडियम (In), गैलियम (Ga), और स्कैंडियम (Sc) आदि तत्त्वों की खोज तब हुई थी, जब उनके खनिजों का स्पेक्ट्रमी विश्लेषण किया गया था। सूर्य में हीलियम (He) तत्त्व की उपस्थिति भी स्पेक्ट्रमी विधि द्वारा ज्ञात की गई थी।

हाइड्रोजन का रेखीय स्पेक्ट्रम

जब हाइड्रोजन गैस में विद्युत् विसर्जन प्रवाहित किया जाता है, तब H_2 अणु वियोजित होकर उच्च ऊर्जा वाले हाइड्रोजन परमाणु देते हैं, जो विविक्त आवृत्तियों वाला विद्युत्-चुंबकीय विकिरण उत्सर्जित करते हैं। हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में रेखाओं की कई श्रेणियाँ होती हैं, जिन्हें उनके आविष्कारकों के नाम से जाना जाता है। बामर ने सन् 1885 में प्रायोगिक प्रेक्षणों के आधार पर बताया कि यदि स्पेक्ट्रमी रेखाओं को तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) के रूप में में व्यक्त किया जाए, तो हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम की दृश्य-क्षेत्र की रेखाओं को निम्नलिखित सूत्र द्वारा दर्शाया जा सकता है–

$$\bar{\nu} = 109,677 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \text{cm}^{-1} \qquad (2.8)$$

जहाँ n एक पूर्णांक है, जिसका मान 3 या 3 से अधिक होता है, अर्थात् $n = 3, 4, 5 \ldots$ होता है।

इस सूत्र द्वारा वर्णित रेखाओं को 'बामर श्रेणी' (Balmer series) कहा जाता है। हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में केवल इसी श्रेणी की रेखाएँ विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के दृश्य क्षेत्र में प्राप्त होती है। स्वीडन के एक स्पेक्ट्रमी वैज्ञानिक जोहान्स रिड्बर्ग ने बताया कि हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम की सभी श्रेणियों की रेखाए निम्नलिखित सूत्र द्वारा दर्शाई जा सकती है–

$$\bar{\nu} = 109,677 \quad \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \quad \text{cm}^{-1} \qquad (2.9)$$

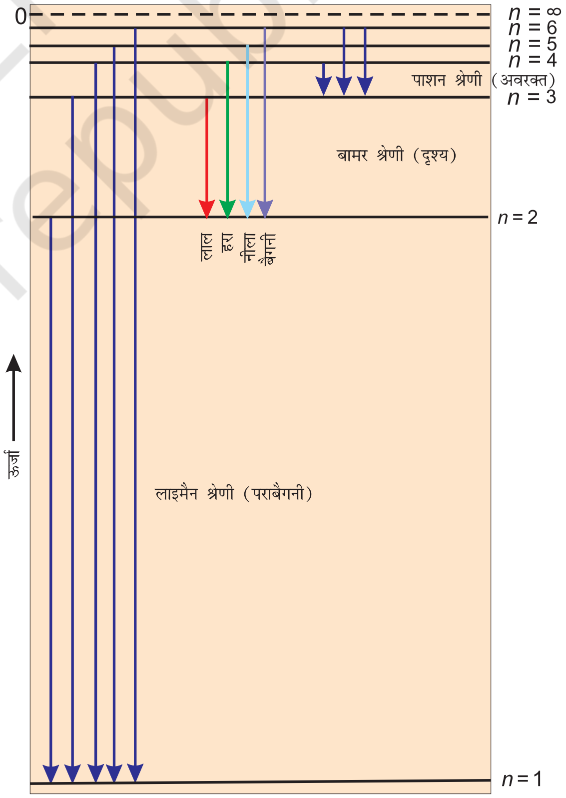
जहाँ n_1=1,2........है और $n_2 = n_1 + 1,\ n_1 + 2$......

109,677 cm^{-1} के नाम को हाइड्रोजन का **रिड्बर्ग स्थिरांक (Rydberg constant)** कहते हैं $n_1 = 1, 2, 3, 4$ और 5 वाली रेखाओं की पाँच श्रेणियाँ क्रमश: लाइमैन (Lyman), बामर (Balmer), पाशन (Pashen), ब्रेकेट (Bracket) तथा फंड (Fund) श्रेणियाँ कहलाती हैं।

सारणी 2.3 में हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम की ये श्रेणियाँ दिखाई गईं हैं। चित्र 2.11 में हाइड्रोजन परमाणु की लाइमैन, बामर और पाशन श्रेणियों के संक्रमणों को दिखाया गया है।

सारणी 2.3 परमाणु हाइड्रोजन की स्पेक्ट्रमी रेखाएँ

श्रेणी	n_1	n_2	स्पेक्ट्रमी क्षेत्र
लाइमैन	1	2,3....	पराबैगनी
बामर	2	3,4....	दृश्य
पाशन	3	4,5....	अवरक्त
ब्रेकेट	4	5,6....	अवरक्त
फंड	5	6,7....	अवरक्त



चित्र 2.11 हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन के संक्रमण। (यहाँ संक्रमण की लाइमैन, बामर और पाशन श्रेणियाँ दिखाई गई हैं।

© NCERT not to be republished

हाइड्रोजन का रेखा स्पेक्ट्रम सभी तत्त्वों के रेखा स्पेक्ट्रम की तुलना में सबसे सरल होता है। भारी परमाणुओं का रेखा स्पेक्ट्रम अधिक जटिल होता है, परंतु सभी रेखा स्पेक्ट्रमों के कुछ लक्षण समान होते हैं। जैसे– (i) प्रत्येक तत्त्व का रेखा स्पेक्ट्रम विशेष प्रकार का होता है। (ii) प्रत्येक तत्त्व के रेखा स्पेक्ट्रम में नियमितता होती है।

अब यह प्रश्न उठता है कि एक जैसे इन लक्षणों का क्या कारण हो सकता है? क्या इनका संबंध इन तत्त्वों के परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना से होता है? इस प्रकार के प्रश्नों के उत्तर जानना ज़रूरी है। हम आगे देखेंगे कि इन प्रश्नों के उत्तरों से हमें इन तत्त्वों के परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना को समझने में सुविधा हुई।

2.4 हाइड्रोजन परमाणु के लिए बोर मॉडल

हाइड्रोजन परमाणु की संरचना तथा इसके स्पेक्ट्रम के सामान्य लक्षणों की पहली मात्रात्मक व्याख्या नील्स बोर ने सन् 1913 में की। उन्होंने प्लांक के ऊर्जा के क्वांटीकरण की अवधारणा का उपयोग किया। यद्यपि बोर सिद्धांत आधुनिक क्वांटम यांत्रिकी नहीं था, तथापि परमाणु संरचना तथा स्पेक्ट्रा में कई बातों को तर्कसंगत रूप से समझाने में इसका उपयोग किया जा सकता है। बोर का मॉडल निम्नलिखित अभिगृहीतों पर आधारित है–

(i) हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन, नाभिक के चारों तरफ निश्चित त्रिज्या और ऊर्जा वाले वृत्ताकार पथों में घूम सकता है। इन वृत्ताकार पथों को हम कक्षा या स्थायी अवस्था या अनुमत ऊर्जा स्तर कहते हैं। ये कक्षाएँ नाभिक के चारों ओर संकेंद्रीय रूप में व्यवस्थित होती हैं।

(ii) कक्षा में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा समय के साथ नहीं परिवर्तित होती है, तथापि कोई इलेक्ट्रॉन निम्न स्थायी स्तर से उच्च स्थायी स्तर पर तब जाएगा, जब वह आवश्यक ऊर्जा का अवशोषण करेगा अथवा इलेक्ट्रॉन के उच्च स्थायी स्तर से निम्न स्तर पर आने के बाद ऊर्जा का उत्सर्जन होगा (समीकरण 2.16)। ऊर्जा-परिवर्तन सतत् तरीके से नहीं होता है।

(iii) ΔE के अंतर वाली दो स्थायी अवस्थाओं के संक्रमण के समय अवशोषित अथवा उत्सर्जित विकिरण को निम्नलिखित रूप में दिया जा सकता है–

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h} \qquad (2.10)$$

नील बोर

(1885-1962)

डेनिश भौतिकी वैज्ञानिक नील बोर ने सन् 1911 में कोपेनहेगेन विश्वविद्यालय से पीएच.डी. की उपाधि ग्रहण की। उसके बाद उन्होंने जे.जे टॉमसन और अर्नेस्ट रदरफोर्ड के साथ एक वर्ष बिताया। सन् 1913 में वे कोपेनहेगेन लौटे, जहाँ वे जीवनपर्यंत रहे। यहाँ 1920 में इंस्टिच्यूट ऑफ थियोरेटिकल फिज़िक्स के निदेशक बने। प्रथम विश्वयुद्ध के बाद बोर ने परमाणु ऊर्जा के शांतिपूर्ण उपयोगों के लिए उत्साहपूर्वक कार्य किया। उन्हें सन् 1957 में 'Atoms for Peace' सम्मान प्राप्त हुआ। सन् 1922 में बोर को भौतिकी में नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया।

जहाँ E_1 तथा E_2 क्रमशः निम्न और उच्च अनुमत ऊर्जा अवस्थाएँ हैं। इस समीकरण को **बोर का आवृत्ति का नियम** कहा जाता है।

(iv) इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग क्वांटित होता है, दी हुई स्थायी अवस्था में इसे निम्नलिखित समीकरण के द्वारा दर्शाया जा सकता है–

$$m_e vr = \frac{nh}{2\pi} \qquad n = 1,2,3..... \qquad (2.11)$$

जहाँ 'm_e' इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान, 'v' वेग तथा 'r' उस कक्षा की त्रिज्या है जिसमें इलेक्ट्रॉन घूमता है।

अतः एक इलेक्ट्रॉन केवल उन्हीं कक्षों में घूम सकता है, जिनमें कोणीय संवेग का मान $h/2\pi$ का पूर्णांक गुणक होगा। इसका अर्थ है कोणीय संवेग क्वांटित होता है। जब इलेक्ट्रॉन कोणीय संवेग के किसी एक क्वांटित मान को छोड़कर दूसरा मान प्राप्त करता है तो विकिरण का अवशोषण अथवा उत्सर्जन

कोणीय संवेग

जिस प्रकार द्रव्यमान (m) और रैखिक वेग (v) का गुणनफल रैखिक संवेग होता है, उसी प्रकार कोणीय संवेग (angular momentum) जड़त्व आघूर्ण (I) ओर कोणीय वेग (ω) का गुणनफल होता है। m_e द्रव्यमान वाले इलेक्ट्रॉन के लिए, जो नाभिक के चारों ओर (r) त्रिज्या की वृत्ताकार कक्षा में घूम रहा है।

कोणीय संवेग $= I \times \omega$

क्योंकि $I = m_e r^2$ और $\omega = v/r$ जहाँ v रैखिक वेग है

अतः कोणीय संवेग $= m_e r^2 \times v/r = m_e vr$

© NCERT not to be republished

होता है। अत: मैक्सवेल का विद्युत चुंम्बकीय सिद्धांत यहां लागू नहीं होता। यही कारण है कि कुछ निश्चित कक्ष ही अनुमत होते हैं। बोर की स्थायी अवस्थाओं की ऊर्जाओं के विचलन के विषय में दी गई विस्तृत जानकारी काफी जटिल है। अत: उसे आगे की कक्षाओं में समझाया जाएगा। बोर सिद्धांत के अनुसार हाइड्रोजन परमाणु के लिए–

(क) इलेक्ट्रॉन के लिए स्थायी अवस्थाओं को $n = 1,2,3...$ के द्वारा व्यक्त किया गया है। इन पूर्णांकों को **मुख्य क्वांटम संख्या** (principal quantum number) कहा जाता है (खंड 2.6.2)।

(ख) स्थायी अवस्थाओं की त्रिज्याओं को निम्नलिखित रूप में प्रदर्शित किया जाता है–

$$r_n = n^2 a_0 \qquad (2.12)$$

जहाँ $a_0 = 52.9$ pm इस प्रकार पहली स्थायी अवस्था, जिसे 'बोर कक्षा' कहा जाता है, की त्रिज्या 52.9 pm होती है। साधारणतया हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन इसी कक्षा ($n = 1$) में पाया जाता है। n के बढ़ने के साथ r का मान बढ़ता है। दूसरे शब्दों में, इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर उपस्थित होता है।

(ग) इलेक्ट्रॉन से संबंधित सबसे महत्त्वपूर्ण गुण स्थायी अवस्था की ऊर्जा है। इसे निम्नलिखित सूत्र द्वारा दिया जाता है–

$$E_n = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right) \qquad \text{जहाँ } n = 1,2,3.... \qquad (2.13)$$

जहाँ R_H को रिड्बर्ग स्थिरांक, (Rydberg constant) कहते हैं। इसका मान 2.18×10^{-18}J होता है। निम्नतम अवस्था, जिसे 'तलस्थ अवस्था' (ground state) भी कहते हैं, की ऊर्जा $E_1 = -2.18 \times 10^{-18} (\frac{1}{1^2}) = -2.18 \times 10^{-18}$J है। $n = 2$ वाली स्थायी अवस्था के लिए ऊर्जा $E_2 = -2.18 \times 10^{-18}$J $(\frac{1}{2^2}) = -0.545 \times 10^{-18}$J. होगी। चित्र 2.11 में हाइड्रोजन परमाणु की विभिन्न स्थायी अवस्थाओं में ऊर्जा-स्तरों की ऊर्जाओं को दिखाया गया है। इसको 'ऊर्जा स्तर आरेख' कहा जाता है।

जब इलेक्ट्रॉन नाभिक के प्रभाव से मुक्त होता है, तब ऊर्जा का मान शून्य लिया जाता है। ऐसी स्थिति में इलेक्ट्रॉन मुख्य संख्या $n = \infty$ की स्थायी अवस्था से संबंधित होता है तथा **आयनित हाइड्रोजन परमाणु** कहलाता है। जब इलेक्ट्रॉन नाभिक द्वारा आकर्षित होता है तथा n कक्षा में उपस्थित होता है, तब ऊर्जा का उत्सर्जन होता है और इसकी ऊर्जा निम्न हो जाती है। समीकरण (2.13) में ऋण चिह्न इसी कारण होता है और इसकी शून्य ऊर्जा की संदर्भ अवस्था तथा $n = \infty$ के संबंध में इसके स्थायित्व को दर्शाता है।

हाइड्रोजन परमाणु के लिए ऋणात्मक इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा (E_n) का क्या अर्थ है?

हाइड्रोजन परमाणु में हर संभव कक्षा में इलेक्ट्रॉन के मान में ऋण चिह्न होता है (समीकरण 2.13)। यह ऋण चिह्न क्या दर्शाता है? इस ऋण चिह्न का अर्थ यह है कि परमाणु में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा स्थिर अवस्था में स्वतंत्र इलेक्ट्रॉन से कम है। स्थिर (rest) अवस्था में स्वतंत्र इलेक्ट्रॉन वह इलेक्ट्रॉन होता है, जो नाभिक से अनंत दूरी पर हो। इसकी ऊर्जा को शून्य मान लिया जाता है। गणित में इसका अर्थ यह है कि समीकरण (2.13) में $n = \infty$ रखा जाए, जिससे $E_\infty = 0$ प्राप्त होता है। जैसे ही इलेक्ट्रॉन नाभिक के पास आता है (जैसे– n घटता है), वैसे ही E_n का निरपेक्ष मान बढ़ता जाता है और यह अधिक ऋणात्मक होता जाता है। जब $n = 1$ हो, तब ऊर्जा का मान सबसे अधिक ऋणात्मक होता है और यह कक्षा सबसे अधिक स्थायी होती है। हम इसे 'तलस्थ अवस्था' कहते हैं।

(घ) हाइड्रोजन परमाणु में उपस्थित एक इलेक्ट्रॉन के समान, उन आयनों, जिनमें केवल एक इलेक्ट्रॉन होता है, पर भी बोर के सिद्धांत को लागू किया जा सकता है। उदाहरणार्थ– He^+ Li^{2+}, Be^{3+} इत्यादि। इस प्रकार के आयनों (हाइड्रोजन के समान स्पीशीज़ कहलाते हैं) से संबंधित स्थानीय अवस्थाओं की ऊर्जाएँ निम्नलिखित समीकरण द्वारा दी जा सकती हैं :

$$E_n = -2.18 \times 10^{-18}\left(\frac{Z^2}{n^2}\right)\text{J} \qquad (2.14)$$

त्रिज्या को निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जाता है–

$$r_n = \frac{52.9(n^2)}{Z}\text{pm} \qquad (2.15)$$

जहाँ Z परमाणु संख्या है। हीलियम और लीथियम परमाणुओं के लिए इसका मान क्रमश: 2 और 3 है। उपरोक्त समीकरणों से यह विदित है कि Z के बढ़ने के साथ ऊर्जा का मान अधिक ऋणात्मक हो जाता है तथा त्रिज्या कम हो जाती है। इसका अर्थ यह है कि इलेक्ट्रॉन नाभिक से दृढ़तापूर्वक बँधा होता है।

© NCERT not to be republished

(ङ) इन कक्षाओं में गति करते हुए इलेक्ट्रॉनों के वेगों की गणना करना भी संभव है, यद्यपि इसके लिए एक सटीक समीकरण यहाँ नहीं दिया गया है। गुणात्मक रूप से नाभिक पर धनावेश के बढ़ने के साथ इलेक्ट्रॉन का वेग बढ़ता है तथा मुख्य क्वांटम संख्या के बढ़ने के साथ यह घटता है।

2.4.1 हाइड्रोजन के रेखा स्पेक्ट्रम की व्याख्या

बोर के मॉडल का उपयोग करके खंड 2.3.3 में बताए गए हाइड्रोजन परमाणु के रेखा स्पेक्ट्रम की व्याख्या मात्रात्मक रूप में की जा सकती है। बोर के अभीगृहीत (ii) के अनुसार, निम्न से उच्च मुख्य क्वांटम संख्या की कक्षा में गमन करने पर विकिरण (ऊर्जा) का अवशोषण होता है, जबकि विकिरण (ऊर्जा) का उत्सर्जन इलेक्ट्रॉन के उच्च से निम्न कक्षा की ओर इलेक्ट्रॉन का गमन करने पर होता है। दो कक्षाओं के बीच के ऊर्जा के अंतर को इस समीकरण द्वारा दिया जा सकता है।

$$\Delta E = E_f - E_i \qquad (2.16)$$

समीकरण 2.13 और 2.16 को जोड़ने पर

$$\Delta E = \left(-\frac{R_H}{n_f^2}\right) - \left(-\frac{R_H}{n_i^2}\right)$$ (जहाँ n_i तथा n_f क्रमशः आरंभिक और अंतिम कक्षा को प्रदर्शित करते हैं)

$$\Delta E = R_H\left(\frac{1}{n_i^2}-\frac{1}{n_f^2}\right) = 2.18\times10^{-18}\,J\left(\frac{1}{n_i^2}-\frac{1}{n_f^2}\right) \qquad (2.17)$$

समीकरण (2.18) का उपयोग करके फोटॉन के अवशोषण तथा उत्सर्जन से संबंधित आवृत्ति (ν) का मूल्यांकन किया जा सकता है।

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{R_H}{h}\left(\frac{1}{n_i^2}-\frac{1}{n_f^2}\right)$$

$$= \frac{2.18\times10^{-18}\,J}{6.626\times10^{-34}\,J\,s}\left(\frac{1}{n_i^2}-\frac{1}{n_f^2}\right) \qquad (2.18)$$

$$= 3.29\times10^{15}\left(\frac{1}{n_i^2}-\frac{1}{n_f^2}\right)Hz \qquad (2.19)$$

संगत तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) यह

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{R_H}{hc}\left(\frac{1}{n_i^2}-\frac{1}{n_f^2}\right) \qquad (2.20)$$

$$= \frac{3.29\times10^{15}\,s^{-1}}{3\times10^{8}\,m\,s^{-s}}\left(\frac{1}{n_i^2}-\frac{1}{n_f^2}\right)$$

$$= 1.09677\times10^{7}\left(\frac{1}{n_i^2}-\frac{1}{n_f^2}\right)m^{-1} \qquad (2.21)$$

अवशोषण स्पेक्ट्रम में $n_f > n_i$ और कोष्ठक में दी गई मात्राएँ धनात्मक होती हैं तथा ऊर्जा का अवशोषण होता है। दूसरी ओर उत्सर्जन स्पेक्ट्रम में $n_i > n_f$ होता है, ΔE ऋणात्मक होता है तथा ऊर्जा मुक्त होती है।

समीकरण 2.17 रिड्बर्ग समीकरण 2.9 के जैसा है, जिसे उस समय पर उपलब्ध प्रायोगिक आँकड़ों द्वारा प्राप्त किया गया था। इसके अलावा हाइड्रोजन परमाणु के अवशोषण तथा उत्सर्जन स्पेक्ट्रम में प्रत्येक स्पेक्ट्रमी रेखा एक विशेष संक्रमण के संगत होती है। कई हाइड्रोजन परमाणुओं के स्पेक्ट्रमी अध्ययन में कई संभव संक्रमण देखे जा सकते हैं और उनसे कई स्पेक्ट्रमी रेखाएँ प्राप्त होती हैं। किसी स्पेक्ट्रमी रेखा की तीव्रता इस बात पर निर्भर करती है कि एक समान तरंग-दैर्घ्य या आवृत्ति वाले कितने फोटॉन अवशोषित या उत्सर्जित होते हैं।

उदाहरण 2.10

हाइड्रोजन परमाणु में $n = 5$ अवस्था से $n = 2$ अवस्था वाले संक्रमण के दौरान उत्सर्जित फोटॉन की आवृत्ति और तरंग-दैर्घ्य क्या होगी?

हल

क्योंकि $n_i = 5$ और $n_f = 2$,

अतः इस संक्रमण से बामर श्रेणी में एक स्पेक्ट्रमी रेखा प्राप्त होती है।

समीकरण (2.17) से

$$\Delta E = 2.18\times10^{-18}\,J\left[\frac{1}{5^2}-\frac{1}{2^2}\right]$$

$$= -4.58\times10^{-19}\,J$$

यह उत्सर्जन ऊर्जा है।

फोटॉन की आवृत्ति (ऊर्जा को परिमाण के रूप से लेते हुए) इस प्रकार दी जा सकती है–

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

© NCERT not to be republished

$$= \frac{4.58 \times 10^{-19}\ \text{J}}{6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s}}$$

$$= 6.91 \times 10^{14}\ \text{Hz}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.0 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1}}{6.91 \times 10^{14}\ \text{Hz}} = 434\ \text{nm}$$

उदाहरण 2.11

He^{+} की प्रथम कक्षा से संबंधित ऊर्जा की गणना। कीजिए। और बताइए कि इस कक्षा की त्रिज्या क्या होगी?

हल

$$E_n = -\frac{(2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})Z^2}{n^2}\ \text{atom}^{-1}$$

He^{+} के लिए, $n = 1, Z = 2$

$$E_1 = -\frac{(2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})(2^2)}{1^2} = -8.72 \times 10^{-18}\ \text{J}$$

समीकरण 2.15 से कक्षा की त्रिज्या दी जाती है।

$$r_n = \frac{(0.0529\ \text{nm})n^2}{Z}$$

चूँकि $n = 1$ और $Z = 2$

$$r_n = \frac{(0.0529\ \text{nm})1^2}{2} = 0.02645\ \text{nm}$$

2.4.2 बोर मॉडल की सीमाएँ

इसमें कोई संदेह नहीं कि हाइड्रोजन परमाणु का बोर मॉडल रदरफोर्ड के नाभिकीय मॉडल से बेहतर था। हाइड्रोजन परमाणु तथा इसके जैसे अन्य आयनों (जैसे– He^{+}, Li^{2+}, Be^{3+} इत्यादि) के रेखा स्पेक्ट्रम और स्थायित्व की व्याख्या कर सकता था, लेकिन बोर का मॉडल निम्नलिखित बिंदुओं की व्याख्या नहीं कर सका।

(i) परिष्कृत स्पेक्ट्रमी तकनीकों द्वारा प्राप्त हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में सूक्ष्म संरचना [द्विक (doublet), अर्थात् पास-पास स्थित दो रेखाएँ] की व्याख्या करने में विफल रहा। यह मॉडल हाइड्रोजन के अलावा अन्य परमाणुओं के स्पेक्ट्रम की व्याख्या करने में असमर्थ रहा। उदाहरण के लिए, हीलियम परमाणु, जिसमें केवल दो इलेक्ट्रॉन होते हैं, बोर का सिद्धांत चुंबकीय क्षेत्र में स्पेक्ट्रमी रेखाओं के विपाटन (जीमन प्रभाव) या विद्युत् क्षेत्र की उपस्थिति में स्पेक्ट्रमी रेखाओं के विपाटन (स्टार्क-प्रभाव) को स्पष्ट करने में भी विफल रहा।

(ii) अंत में, यह परमाणुओं के रासायनिक आबंधों द्वारा अणु बनाने की योग्यता की व्याख्या नहीं कर सका।

दूसरे शब्दों में, उपरोक्त सारी सीमाओं को ध्यान में रखते हुए एक ऐसे सिद्धांत की आवश्यकता है, जो जटिल परमाणुओं की संरचना के मुख्य लक्षणों की व्याख्या कर सके।

2.5 परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल की ओर

बोर मॉडल की कमियों को ध्यान में रखते हुए परमाणुओं के लिए अधिक उपयुक्त और साधारण मॉडल के विकास के प्रयास किए गए। इस प्रकार के मॉडल के निर्माण में जिन दो महत्त्वपूर्ण तथ्यों का अधिक योगदान रहा, वे निम्नलिखित हैं–

(क) द्रव्य का द्वैत व्यवहार

(ख) हाइजेनबर्ग का अनिश्चितता का सिद्धांत

2.5.1 द्रव्य का द्वैत व्यवहार

फ्रांसीसी भौतिक वैज्ञानिक दे ब्रॉग्ली ने सन् 1924 में प्रतिपादित किया कि विकिरण की तरह द्रव्य को भी द्वैत व्यवहार प्रदर्शित करना चाहिए, अर्थात् द्रव्य में कण तथा तरंग– दोनों तरह के गुण होने चाहिए। इसका अर्थ यह है कि जिस तरह फोटॉन का

लुई दे ब्रॉग्ली

(1892–1987)

फ्रांसीसी भौतिक वैज्ञानिक लुई दे ब्रॉग्ली ने सन् 1910 के शुरू में स्नातक स्तर पर इतिहास पढ़ा। प्रथम विश्वयद्ध के दौरान रेडियो-प्रसारण के लिए उनकी नियुक्ति हुई। उसके बाद विज्ञान के प्रति उनकी रुचि जागृत हो गई। सन् 1924 में उन्होंने पेरिस विश्वविद्यालय से डी.एस-सी. की उपाधि प्राप्त की। सन् 1932 से अपनी अवकाश प्राप्ति से सन् 1962 तक वे पेरिस विश्वविद्यालय में आचार्य रहे।
सन् 1929 में उन्हें भौतिकी में नोबेल पुरस्कार प्रदान कर के सम्मानित किया गया।

© NCERT not to be republished

संवेग एवं तरंग-दैर्ध्य होते हैं, उसी तरह इलेक्ट्रॉन का भी संवेग और तरंग-दैर्ध्य होना चाहिए। ब्रॉग्ली ने इस तर्क के आधार पर किसी पदार्थ के कण के लिए तरंग-दैर्ध्य (λ) तथा संवेग (p) के बीच निम्नलिखित संबंध बताया–

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \qquad (2.22)$$

जहाँ m कण का द्रव्यमान, v उसका वेग और p उसका संवेग है। दे ब्रॉग्ली के इन विचारों की पुष्टि प्रयोगों द्वारा तब हुई, जब यह देखा गया कि इलेक्ट्रॉनों के पुंज का विवर्तन होता है, जो तरंगों का लक्षण है। इस सिद्धांत के आधार पर इलेक्ट्रॉन सूक्ष्मदर्शी की रचना की गई, जो इलेक्ट्रॉनों के तरंग जैसे व्यवहार पर उसी प्रकार आधारित है, जिस प्रकार साधारण सूक्ष्मदर्शी की रचना प्रकाश की तरंग प्रकृति पर आधारित है। आधुनिक वैज्ञानिक शोध-कार्यों में इलेक्ट्रॉन सूक्ष्मदर्शी एक महत्त्वपूर्ण उपकरण है, क्योंकि इससे किसी अतिसूक्ष्म वस्तु को 150 लाख गुना बड़ा करके देखा जा सकता है।

यह ध्यान देने योग्य बात है कि दे ब्रॉग्ली के अनुसार प्रत्येक गतिशील वस्तु में तरंग के लक्षण होते हैं। साधारण वस्तुओं का अधिक द्रव्यमान होने के कारण उनसे संबंधित तरंग-दैर्ध्य इतनी कम होती है कि उनके तरंग जैसे गुणों का पता नहीं चल पाता, परंतु इलेक्ट्रॉनों और अन्य अवपरमाणुक कणों, जिनका द्रव्यमान बहुत कम होता है, से संबंधित तरंग-दैर्ध्यों को प्रयोगों द्वारा पहचाना जाता है। प्रश्नों में दिए गए परिणाम इसे गुणात्मक रूप से सिद्ध करते हैं।

उदाहरण 2.12

0.1 kg द्रव्यमान और 10 ms^{-1} वेग से गति कर रही एक गेंद की तरंग-दैर्ध्य क्या होगी?

हल

दे ब्रॉग्ली समीकरण (2.22) के अनुसार

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\,Js)}{(0.1\,kg)(10\,m\,s^{-1})}$$

$= 6.626 \times 10^{-34}$ m ($J = kg\,m^2\,s^{-2}$)

उदाहरण 2.13

एक इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान 9.1×10^{-25}kg है। यदि इसकी गतिज ऊर्जा 3.0×10^{-25}J है, तो इसका तरंग-दैर्ध्य क्या होगा?

हल

चूँकि गतिज ऊर्जा = $\frac{1}{2}mv^2$

$$v = \left(\frac{2 \times \text{गतिज ऊर्जा}}{m}\right)^{1/2}$$

$$= \left(\frac{2 \times 3.0 \times 10^{-25}\,kg\,m^2 s^{-2}}{9.1 \times 10^{-31}\,kg}\right)^{1/2}$$

$$= 812\,ms^{-1}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34}\,Js}{(9.1 \times 10^{-31}\,kg)(812\,ms^{-1})}$$

$$= 8967 \times 10^{-10}\,m$$

$$= 896.7\,nm$$

उदाहरण 2.14

3.6 A° तरंग-दैर्ध्य लंबाई वाले एक फोटॉन के द्रव्यमान की गणना कीजिए।

हल

$\lambda = 3.6\,Å = 3.6 \times 10^{-10}\,m$

फोटॉन का वेग = प्रकाश का वेग

$$m = \frac{h}{\lambda v} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\,Js}{(3.6 \times 10^{-10}\,m)(3 \times 10^{8}\,m\,s^{-1})}$$

$= 6.135 \times 10^{-29}$ kg

2.5.2 हाइज़ेनबर्ग का अनिश्चितता सिद्धांत

द्रव्य और विकिरण के दोहरे व्यवहार के फलस्वरूप एक जर्मन भौतिक वैज्ञानिक वर्नर हाइज़ेनबर्ग ने सन् 1927 में **अनिश्चितता का सिद्धांत** दिया। इसके अनुसार, किसी इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति और सही वेग का निर्धारण एक साथ करना असंभव है।

$$\Delta x \times \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} \qquad (2.23)$$

अथवा $\Delta x \times \Delta(mv_x) \geq \frac{h}{4\pi}$ और $\Delta x \times \Delta v_x \geq \frac{h}{4\pi m}$

जहाँ Δx कण की स्थिति में अनिश्चितता और Δp_x (Δp_x) संवेग (अथवा वेग) में अनिशचितता है। इसके अनुसार, किसी इलेक्ट्रॉन की यथार्थ स्थिति और यथार्थ वेग का निर्धारण एक साथ करना असंभव है। दूसरे शब्दों में, यदि इलेक्ट्रॉन की बिल्कुल सही स्थिति ज्ञात है (Δx कम है), तब इलेक्ट्रॉन के वेग में अनिश्चिता (Δv_x) अधिक होगी। दूसरी तरफ, यदि इलेक्ट्रॉन का वेग बिलकुल सही ज्ञात है (Δv_x कम है) तो इलेक्ट्रॉन की स्थिति (Δx अधिक) ज्ञात नहीं होगी। इस प्रकार यदि इलेक्ट्रॉन की स्थिति अथवा वेग पर कुछ भौतिक माप लिए जाएँ, तो इसके परिणाम हमेशा कुछ अस्पष्ट ही प्राप्त होंगे। अनिश्चितता सिद्धांत को एक उदाहरण के द्वारा बहुत अच्छी तरह समझा जा सकता है। मान लीजिए कि मीटर के किसी अचिह्नित पैमाने से किसी कागज की मोटाई मापने के लिए आपसे कहा जाता है। तब प्राप्त परिणाम सही नहीं होगा कागज की मोटाई को सही-सही मापने के लिए आपको कागज की मोटाई से कम इकाई वाले चिह्नित उपकरण का उपयोग करना होगा। इसी प्रकार इलेक्ट्रॉन की स्थिति को निर्धारित करने के लिए आपको एक ऐसे पैमाने की आवश्यकता होगी, जिसका अंशाकन इलेक्ट्रॉन की विमाओं से छोटे मात्रकों में हो। इलेक्ट्रॉन की स्थिति ज्ञात करने के लिए हमें इसे प्रकाश या विद्युत्-चुंबकीय विकिरण द्वारा प्रदीप्त करना होगा। प्रयुक्त प्रकाश की तरंग-दैर्घ्य, इलेक्ट्रॉन की विमाओं से कम होनी चाहिए, परंतु ऐसे प्रकाश के फोटॉन की ऊर्जा बहुत अधिक होगी। ऐसे प्रकाश का उच्च संवेग $\left(p=\frac{h}{\lambda}\right)$ वाला फोटॉन इलेक्ट्रॉन से टकराने पर उसकी ऊर्जा में परिवर्तन कर देगा। निस्संदेह इस प्रक्रिया से हम इलेक्ट्रॉन की स्थिति तो ठीक-ठीक निर्धारित कर लेंगे, परंतु टकराने की प्रक्रिया के पश्चात् हमें उसके वेग के बारे में बहुत कम जानकारी होगी।

अनिश्चितता सिद्धांत का महत्त्व

हाइज़ेनबर्ग के अनिश्चितता नियम का एक महत्त्वपूर्ण निहितार्थ यह है कि यह नियम निश्चित मार्ग या प्रक्षेप पथ (trajectories) के अस्तितव का खंडन करता है। किसी पिंड का प्रक्षेप पथ भिन्न-भिन्न कोणों पर उसकी स्थिति एवं वेग से निर्धारित किया जाता है। यदि हमें किसी विशेष क्षण पर एक पिंड की स्थिति एवं वेग तथा उस पर उस क्षण कार्य कर रहे बलों की जानकारी हो, तो यह बता सकते हैं कि बाद के किसी समय में पिंड कहाँ पर होगा। अत: हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि किसी पिंड की स्थिति एवं वेग से उसका प्रक्षेप-पथ निश्चित हो जाता है। चूँकि इलेक्ट्रॉन जैसे किसी अव-परमाणवीय पिंड के लिए एक साथ उसकी स्थिति एवं वेग का निर्धारण किसी क्षण यथार्थता के किसी वांछित हद तक संभव नहीं है। इसलिए इलेक्ट्रॉन के प्रक्षेप-पथ के बारे में बात करना संभव नहीं है।

हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत का प्रभाव केवल सूक्ष्म पिंडों की गति के लिए है; स्थूल पिंडों के लिए यह प्रभाव अतिन्यून होता है। इस उदाहरण से यह समझा जा सकता है–

यदि एक मिलीग्राम (10^{-6} kg) द्रव्यमान वाले पिंड पर अनिश्चितता सिद्धांत लागू किया जाए, तो

$$\Delta v.\Delta x = \frac{h}{4\pi.m}$$

$$\Delta v.\Delta x = \frac{6.626\times10^{-34}\,\text{J s}}{4\times3.1416\times10^{-6}\,\text{kg}} \approx 10^{-28}\,\text{m}^2\text{s}^{-1}$$

प्राप्त $\Delta v.\Delta x$ का मान अत्यधिक कम एवं नगण्य है। इसलिए यह कहा जा सकता है कि मिलीग्राम आकार के पिंडों (या उससे बड़े पिंडों) के लिए विचार करते समय संबद्ध अनिश्चितताएँ किसी वास्तविक परिणाम की नहीं होती।

दूसरी तरफ इलेक्ट्रॉन के समान सूक्ष्म पिंड के लिए प्राप्त मान काफी अधिक होता है। ऐसी अनिश्चितताएँ वास्तविक परिणाम की होती हैं। उदाहरणार्थ– एक 9.11×10^{-31}kg द्रव्यमान वाले इलेक्ट्रॉन के लिए हाइजेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत के अनुसार–

$$\Delta v.\Delta x = \frac{h}{4\pi.m}$$

$$= \frac{6.626\times10^{-34}\,\text{Js}}{4\times3.1416\times9.11\times10^{-31}\,\text{kg}}$$

$$= 10^{-4}\text{m}^2\text{s}^{-1}$$

इसका अभिप्राय यह है कि यदि इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति 10^{-8}m की अनिश्चितता तक जानने का प्रयास कोई करता है, तो वेग में अनिश्चितता Δv का मान होगा।

$$\frac{10^{-4}\text{m}^2\text{s}^{-1}}{10^{-8}\,\text{m}} \approx 10^4\text{m s}^{-1}$$

यह अनिश्चितता इतनी अधिक है कि इलेक्ट्रॉन को बोर कक्षाओं में गति करता हुआ मानने की चिरसम्मत अवधारणा को अप्रामाणिक साबित कर सके। **अतः इसका अर्थ यह है कि इलेक्ट्रॉन की स्थिति एवं संवेग के परिशुद्ध कथन को प्रायिकता कथन से प्रतिस्थापित करना होगा, जो एक इलेक्ट्रॉन दिए गए स्थान एवं संवेग पर रखता है।** ऐसा ही परमाणु के क्वांटम यांत्रिकी मॉडल में होता है।

वर्नर हाइज़ेनबर्ग (1901-1976)
वर्नर हाइज़ेनबर्ग ने म्यूनिख विश्वविद्यालय से सन् 1923 में भौतिकी में पीएच.डी. की उपाधि प्राप्त की। उन्होंने तब एक वर्ष मैक्स बार्न के साथ म्यूनिख में तथा तीन वर्ष को पेन हेगन में नील बोर के साथ कार्य किया। वे सन् 1927 से 1941 तक लीप सिफ में भौतिकी के प्रोफेसर रहे। द्वितीय विश्वयुद्ध के दौरान वे परमाणु बम पर जर्मन अनुसंधान के प्रभारी थे। युद्ध के बाद उन्हें ग्वेटिंगजन में भौतिकी के मैक्स प्लांक संस्थान का निदेशक नामित किया गया। वे एक जाने-माने पर्वतारोही थे। सन् 1932 में उन्हें भौतिकी में नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया।

उदाहरण 2.15

एक सूक्ष्मदर्शी उपयुक्त फोटॉनों का उपयोग करके किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन को 0.1 Å दूरी के अंतर्गत उसकी स्थिति जानने के लिए प्रयुक्त होता है। इसके वेग मापन में अंतर्निहित अनिश्चितता क्या है?

हल

$$\Delta x \, . \, \Delta p = \frac{h}{4\pi} \quad \text{or} \quad \Delta x \, . \, m\Delta v = \frac{h}{4\pi}$$

$$\Delta v = \frac{h}{4\pi . \Delta x . m}$$

$$\Delta v = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4 \times 3.14 \times 0.1 \times 10^{-10} \text{m} \times 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}}$$

$= 0.579 \times 10^{7}$ m s^{-1} (1J = 1 kg m^2 s^{-2})

$= 5.79 \times 10^{6}$ m s^{-1}

उदाहरण 2.16

एक गोल्फ की गेंद का द्रव्यमान 40g तथा गति 45m/s है। यदि गति को 2% यथार्थता के अंदर मापा जा सकता हो, तो स्थिति में अनिश्चितता की गणना कीजिए।

हल

गति में 2% की अनिश्चितता है, अर्थात्

$$45 \times \frac{2}{100} = 0.9 \text{m s}^{-1}$$

समीकरण 2.23 का उपयोग करके

$$\Delta x = \frac{h}{4\pi m}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4 \times 3.14 \times 40\text{g} \times 10^{-31} \text{kg g}^{-1} (0.9\text{ms}^{-1})}$$

$= 1.46 \times 10^{-3}$ m

जो प्ररूपी परमाणु नाभिक के व्यास का लगभग 10^{18} वाँ भाग है। जैसा पहले बताया जा चुका है बड़े कणों के लिए अनिश्चितता सिद्धांत परिशुद्ध मापन की कोई अर्थपूर्ण सीमा निर्धारित नहीं करता है।

बोर मॉडल की विफलता के कारण

अब बोर मॉडल की विफलता के कारण को आप समझ सकते हैं। बोर मॉडल में एक इलेक्ट्रॉन को एक आवेशित कण के रूप में नाभिक के चारों ओर निश्चित वृत्ताकार कक्षाओं में घूमता हुआ माना जाता है। इस मॉडल में इलेक्ट्रॉन के तरंग-लक्षण पर कोई विचार नहीं किया गया है। इस पथ को पूरी तरह तभी परिभाषित किया जा सकता है, जब इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति और सही वेग– दोनों एक साथ ज्ञात हों। **हाइज़ेनबर्ग के सिद्धांत** के अनुसार, ऐसा संभव नहीं है। इस प्रकार हाइड्रोजन परमाणु का बोर मॉडल न केवल द्रव्य के दोहरे व्यवहार की अनदेखी करता है, बल्कि 'हाइज़ेनबर्ग' अनिश्चितता सिद्धांत के विपरीत भी है।

इस प्रकार की सहज कमजोरियों के कारण बोर मॉडल को अन्य परमाणुओं पर लागू नहीं किया जा सका। अतः परमाणु संरचना के बारे में ऐसे विचारों की आवश्यकता थी, जिनसे प्राप्त परमाणु मॉडल द्रव्य के तरंग-कण वाले दोहरे व्यवहार और 'हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत' के अनुरूप हों। ऐसा क्वांटम यांत्रिकी के उद्गम द्वारा संभव हुआ।

© NCERT not to be republished

2.6 परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल

जैसा पूर्व खंड में बतलाया गया है, न्यूटन के 'गति के नियमों' के आधार पर विकसित चिरसम्मत यांत्रिकी द्वारा स्थूल पदार्थो (जैसे– गिरते हुए पत्थर, चक्कर लगाते हुए ग्रहों आदि), जिनका व्यवहार कण जैसा होता है, की गति का सफलतापूर्वक वर्णन किया जा सकता है, किंतु जब इसे अति सूक्ष्म कणों (जैसे– इलेक्ट्रॉनों, अणुओं और परमाणुओं) पर लागू किया जाता है, तो यह विफल हो जाता है। ऐसा होने का कारण यह है कि चिरसम्मत यांत्रिकी द्रव्य रूप से अवपरमाणुक कणों के दोहरे व्यवहार की संकल्पना तथा अनिश्चितता नियम की उपेक्षा करती है। द्रव्य के दोहरे व्यवहार को ध्यान में रखकर विकसित विज्ञान को **क्वांटम यांत्रिकी** (quantum machanics) कहते हैं।

क्वांटम यांत्रिकी एक सैद्धांतिक विज्ञान है, जिसमें उन अति सूक्ष्म वस्तुओं की गतियों का अध्ययन किया जाता है, जो तरंग और कण दोनों के गुण दर्शाती हैं। यह ऐसी वस्तुओं की गति के नियमों को निश्चित करती है। जब क्वांटम यांत्रिकी को स्थूल वस्तुओं (जिनके लिए तरंगीय गुण अतिन्यून होते हैं) पर लागू किया जाता हैं, तब चिरसम्मत यांत्रिकी के परिणामों जैसे ही परिणाम प्राप्त होते हैं।

सन् 1926 में वर्नर हाइज़ेनबर्ग और इर्विन श्रोडिंजर द्वारा अलग-अलग क्वांटम यांत्रिकी का विकास किया गया। यहाँ पर हम श्रोडिंजर द्वारा विकसित 'क्वांटम यांत्रिकी' पर ही चर्चा करेंगे, जो तरंगों की गति के विचारों पर आधारित है।

क्वांटम यांत्रिकी का मूल समीकरण श्रोडिंजर द्वारा प्रतिपादित किया गया। इसके लिए उन्हें सन् 1933 में भौतिकी का नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया। यह समीकरण, जो दे ब्राग्ली द्वारा बताए गए पदार्थ के कण और तरंग वाले दोहरे व्यवहार को ध्यान में रखता है, काफी जटिल है। इसका हल करने के लिए उच्च गणित का परिपक्व ज्ञान होना आवश्यक है। इस समीकरण को विभिन्न निकायों पर लागू करने के बाद प्राप्त हलों के बारे में आप आगे की कक्षाओं में पढ़ेंगे।

ऐसे निकाय (जैसे– एक परमाणु या अणु, जिसकी ऊर्जा समय के साथ परिवर्तित नहीं होती है) के लिए श्रोडिंजर समीकरण को इस प्रकार लिखा जाता है–

$$H\psi = E\psi$$

जहाँ H एक गणितीय संकारक (operator) है, जिसे 'हेमिल्टोनियन' कहते हैं। श्रोडिंजर ने बताया कि निकाय की कुल ऊर्जा के व्यंजक से इस संकारक को कैसे लिखा जा सकता है। किसी निकाय की कुल ऊर्जा, उसके अवपरमाणविक कणों (इलेक्ट्रॉन और नाभिक) की गतिज ऊर्जा इलेक्ट्रॉनों तथा नाभिकों के बीच आकर्षण एवं प्रतिकर्षण विभव से संबंधित है। इस समीकरण के हल से E तथा ψ के मान प्राप्त होते हैं।

हाइड्रोजन परमाणु तथा श्रोडिंजर समीकरण

जब श्रोडिंजर समीकरण को हाइड्रोजन परमाणु के लिए हल किया जाता है, तब उससे इलेक्ट्रॉन के संभव ऊर्जा-स्तर और उनके संगत तरंग-फलन (ψ) प्राप्त होते हैं। ये क्वांटित ऊर्जा-स्तर तथा उनके संगत तरंग-फलन श्रोडिंजर-समीकरण के हल के फलस्वरूप प्राप्त होते हैं। इन्हें तीन क्वांटम-संख्याओं– [मुख्य क्वांटम-संख्या n (principal quantum number) बिगंशी क्वांटम संख्या l (azimuthal quantum number) तथा चुंबकीय क्वांटम संख्या, m_l (magnetic quantum number)] द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है, जो श्रोडिंजर समीकरण के प्राकृतिक हल से प्राप्त होती हैं। जब इलेक्ट्रॉन किसी ऊर्जा स्तर में रहता है, तो उसके संगत तरंग-फलन में इलेक्ट्रॉन के बारे में सही जानकारी विद्यमान होती है। तरंग-फलन एक गणितीय फलन है, जिसका मान परमाणु में इलेक्ट्रॉन के निर्देशांकों पर निर्भर करता है। इसका कोई भौतिक अर्थ नहीं होता है। हाइड्रोजन और उसके समान स्पीशीज़ के ऐसे एक इलेक्ट्रॉन तरंग-फलन को 'परमाणु कक्षक' (atomic orbitals) कहते हैं। इस प्रकार के एक इलेक्ट्रॉन स्पीशीज़ के तरंग-फलन एक इलेक्ट्रॉनी निकाय

इर्विन श्रोडिंजर ऑस्ट्रिया के भौतिकी के वैज्ञानिक थे। उन्होंने सन् 1910 में सैद्धांतिक भौतिकी में वियना विश्वविद्यालय से पी एच.डी. की उपाधि प्राप्त की। प्लांक के कहने पर सन् 1927 में उन्होंने बर्लिन विश्वविद्यालय में प्लांक के बाद कार्यभार सँभाला। सन् 1933 में हिटलर और नाजी की नीतियों के विरोध करने के कारण बर्लिन छोड़कर सन् 1936 में वापस ऑस्ट्रिया लौट गए। ऑस्ट्रिया पर जर्मनी के आक्रमण के बाद जब उन्हें आचार्य के पद से हटा दिया गया तब, वे आयरलैंड (डबलिन) चले गए, जहाँ वे सत्रह साल तक रहे। सन् 1933 में उन्हें पी.ए.एम. डिराक के साथ संयुक्त रूप से भौतिकी में नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया।

© NCERT not to be republished

कहलाते हैं। एक परमाणु में किसी बिंदु पर इलेक्ट्रॉन पाए जाने की प्रायिकता उस बिंदु पर $|\psi|^2$ के समानुपाती होती है। हाइड्रोजन परमाणु के लिए क्वांटम यांत्रिकी द्वारा प्राप्त परिणाम हाइड्रोजन परमाणु के स्पेक्ट्रम के सभी पहलुओं की सफलतापूर्वक प्रागुक्ति (predict) करते हैं। इसके अतिरिक्त यह उन कुछ परिघटनाओं की भी व्याख्या करता है, जो बोर मॉडल द्वारा स्पष्ट नहीं की जा सकीं।

श्रोडिंजर समीकरण को बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं पर लागू करने पर प्राय: कुछ कठिनाइयाँ सामने आती हैं। बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के लिए श्रोडिंजर समीकरण का यथार्थ (exact) हल नहीं दिया जा सकता था। इस कठिनाई को सन्निकटन विधि के उपयोग द्वारा दूर किया गया। कंप्यूटर से गणना करने पर पता चलता है कि हाइड्रोजन के अतिरिक्त अन्य परमाणुओं के कक्षक हाइड्रोजन परमाणु के कक्षकों से बहुत अधिक भिन्न नहीं हैं। इनमें मुख्य भिन्नता नाभिक में आवेश बढ़ने के कारण होती है। फलत: कक्षक कुछ छोटे हो जाते हैं। आप आगे के उपखंडों 2.6.4 तथा 2.6.5 में पढ़ेंगे कि बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के कक्षकों की ऊर्जाएँ n और l क्वांटम संख्याओं पर निर्भर करती है, जबकि हाइड्रोजन परमाणु के कक्षकों की ऊर्जा केवल n क्वांटम संख्या पर निर्भर करती है।

परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल के प्रमुख लक्षण

परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल परमाणु-संरचना का वह चित्र है जो परमाणुओं पर श्रोडिंजर समीकरण लागू करने से प्राप्त होता है, परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल के महत्त्वपूर्ण लक्षण निम्नलिखित हैं–

1. परमाणुओं में इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा क्वांटित होती है (अर्थात् इसके केवल कुछ विशेष मान ही हो सकते हैं)। उदाहरण के लिए–जब परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन नाभिक से बंधे होते हैं।
2. इलेक्ट्रॉनों के तरंग जैसे गुणों के कारण क्वांटित इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा-स्तरों का अस्तित्व होता है और श्रोडिंजर तरंग समीकरण के अनुमत हल होते हैं।
3. किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति तथा सही वेग को एक साथ ज्ञात नहीं किया जा सकता है (हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत) अत: किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन के पथ को सुनिश्चित ज्ञात नहीं किया जा सकता है। इसीलिए हम परमाणु के विभिन्न बिंदुओं पर इलेक्ट्रॉन के होने की प्रायिकता (probability) की संकल्पना के बारे में बात करते हैं। इसके बारे में आप आगे पढ़ेंगे।
4. **किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन के तरंग-फलन ψ को 'परमाणु कक्षक' कहते हैं।** जब एक तरंग-फलन द्वारा किसी इलेक्ट्रॉन की व्याख्या की जाती है, तो हम यह कहते हैं कि इलेक्ट्रॉन उस कक्षक में उपस्थित है। चूँकि किसी इलेक्ट्रॉन के लिए बहुत से तरंग-फलन हो सकते हैं, अत: परमाणु में कई परमाणु कक्षक होते हैं। परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना, इन 'एक इलेक्ट्रॉन कक्षक तरंग-फलनों' या कक्षकों पर ही आधारित है। प्रत्येक कक्षक में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा निश्चित होती है। किसी भी कक्षक में दो से अधिक इलेक्ट्रॉन नहीं रह सकते हैं। किसी बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणु में ऊर्जा के बढ़ते हुए क्रम में विभिन्न कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं। अत: बहु इलेक्ट्रॉन परमाणु में प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के लिए एक कक्षक तरंग-फलन होता है, जो उस कक्षक का अभिलाक्षणिक होता है, जिसमें इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है। परमाणु में इलेक्ट्रॉन के बारे में सारी जानकारियाँ उसके कक्षक तरंग-फलन ψ में उपस्थित होती है तथा क्वांटम यांत्रिकी के द्वारा ψ से इस जानकारी को प्राप्त करना संभव हो पाता है।
5. किसी परमाणु में किसी बिंदु पर इलेक्ट्रॉन के उपस्थित होने की प्रायिकता उस बिंदु पर कक्षक तरंग-फलन के वर्ग के समानुपाती होती है, अर्थात् उस बिंदु पर $|\psi^2|$ **को प्रायिकता घनत्व** (probability density) कहा जाता है। यह हमेशा धनात्मक होता है। **किसी परमाणु के विभिन्न बिंदुओं पर $|\psi^2|$ के मान से नाभिक के चारों ओर उस क्षेत्र का पता लगाना संभव है, जहाँ पर इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की संभावना अधिक होगी।**

2.6.1 कक्षक और क्वांटम संख्या

किसी परमाणु में कई कक्षक संभव होते हैं। गुणात्मक रूप में इन कक्षकों में उनके आकार, आकृति और अभिविन्यास के आधार पर अंतर किया जा सकता है। छोटे आकार के कक्षक का अर्थ यह है कि नाभिक के पास इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता अधिक है। इसी प्रकार, आकृति और अभिविन्यास यह बताते हैं कि इलेक्ट्रॉन पाए जाने की प्रायिकता किसी दूसरी दिशा की अपेक्षा एक दिशा में अधिक है। क्वांटम संख्याओं द्वारा परमाणु कक्षकों में अंतर किया जा सकता है। प्रत्येक कक्षक को तीन क्वांटम संख्याओं n, l और m_l द्वारा दर्शाया जाता है।

मुख्य क्वांटम संख्या 'n', एक धनात्मक पूर्णांक होती है। इसका मान 1,2,3...... आदि हो सकता है। मुख्य क्वांटम संख्या से कक्षक के आकार और काफी हद तक उसकी ऊर्जा के बारे में पता चलता है। हाइड्रोजन और उस जैसे निकायों (He^{+}, Li^{2+}

© NCERT not to be republished

आदि) के लिए यह अकेले ही कक्षक के आकार तथा ऊर्जा को निर्धारित करता है। मुख्य क्वांटम संख्या से कोश (shell) का भी पता चलता है। n का मान बढ़ने के साथ अनुमत कक्षकों की संख्या भी बढ़ती है। इसे 'n^2' द्वारा दिया जाता है। n के निश्चित दिए गए मान के लिए सभी कक्षक परमाणु का एक कोश बनाते हैं। उन्हें निम्नलिखित अक्षरों द्वारा दर्शाया जाता है–

n	= 1	2	3	4	....
कोश	= K	L	M	N	....

मुख्य क्वांटम संख्या भी बढ़ने के साथ कक्षा का आकार बढ़ता है। दूसरे शब्दों में, इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर स्थित होते हैं। चूँकि एक ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन को धनावेशित नाभिक से दूर होने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है, अतः n के बढ़ने से कक्षक की ऊर्जा बढ़ेगी।

दिगंशीय क्वांटम संख्या '*l*' को कक्षक क्वांटम संख्या, कक्षक कोणीय संवेग (orbital angular momentum) या भौम क्वांटम संख्या (subsidiary quantum number) भी कहते हैं। यह कक्षक के त्रिविमीय आकार को परिभाषित करती है। n के दिए गए मान के लिए l के 0 से $n-1$ तक n मान हो सकते हैं। अर्थात् n के दिए गए मान के लिए l के मान $0, 1, 2, ...(n-1)$ हो सकते हैं।

उदाहरणार्थ– जब $n = 1$ होता है, तो l का केवल एक मान 0 होता है, $n = 2$ के लिए l के संभव मान 0 तथा 1 हो सकते हैं $n = 2$ के लिए l के संभव मान 0,1 और 2 होंगे।

प्रत्येक कोश में एक या अधिक उपकोश (sub-shells) या उप-स्तर (sub-levels) होते हैं। किसी मुख्य कोश में उपकोशों की संख्या n के बराबर होती है। उदाहरणार्थ– पहले कोश ($n = 1$) में केवल एक उप-कोश होता है, जो $l = 0$ के संगत होता है। इसी प्रकार ($n = 2$) कोश में दो उप-कोश ($l = 0, 1$) $n = 3$ में तीन उप-कोश ($l = 0, 1, 2$) होते हैं। n के अन्य मानों के लिए भी ऐसा लिखा जा सकता है। किसी कोश के उप-कोशों को दिगंशीय क्वांटम संख्या (l) द्वारा प्रदर्शित करते हैं। l के विभिन्न मानों के संगत उप-कोशों को निम्नलिखित चिह्नों द्वारा दर्शाया जाता है–

l के मान :	0	1	2	3	4	5	....
उप-कोश के लिए संकेतन (notation)	s	p	d	f	g	h	......

सारणी 2.4 में दी गई मुख्य क्वांटम संख्या के लिए l के संभव मान और संगत उप-कोशों के संकेतन दिए गए हैं।

कक्षा, कक्षक एवं इनका महत्त्व

'कक्षा' तथा 'कक्षक' का अर्थ समान नहीं है। कक्षा (जिसे बोर ने प्रतिपादित किया) नाभिक के चारों ओर एक वृत्ताकार पथ होता है, जिसमें इलेक्ट्रॉन गति करता है। 'हाइज़ेनबर्ग के अनिश्चितता सिद्धांत' के अनुसार, इलेक्ट्रॉन के इस पथ का सही निर्धारण करना असंभव है। अतः बोर की कक्षाओं का कोई वास्तविक अर्थ नहीं है। इनके अस्तित्व को कभी भी प्रयोगों द्वारा दर्शाया नहीं जा सकता। इसके विपरीत कक्षक एक क्वांटम यांत्रिकीय धारणा है। यह परमाणु में किसी एक इलेक्ट्रॉन के तरंग-फलन ψ का वर्णन करता है। इसे तीन क्वांटम संख्याओं (n, l, m_l) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इसका मान इलेक्ट्रॉन के निर्देशांकों पर निर्भर करता है। वैसे तो ψ का कोई भौतिक अर्थ नहीं होता है, परंतु तरंग-फलन के वर्ग, अर्थात् $|\psi|^2$ का भौतिक अर्थ होता है, किसी परमाणु के किसी बिंदु पर $|\psi|^2$ उस बिंदु पर प्रायिकता घनत्व का मान देता है, प्रायिकता घनत्व $|\psi|^2$ प्रति इकाई आयतन प्रायिकता का मान होता है। $|\psi|^2$ और एक छोटे आयतन (जिसे आयतन अवयव कहा जाता है) का गुणनफल इलेक्ट्रॉन के उस आयतन के पाए जाने की प्रायिकता को व्यक्त करता है। (यहाँ कम आयतन लेने का एक कारण यह है कि $|\psi|^2$ का मान त्रिविम में एक क्षेत्र से दूसरे क्षेत्र में बदला रहता है, परंतु एक छोटे आयन अवयव में इसके मान को स्थिर माना जा सकता है)। किसी दिए गए निश्चित आयतन में इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की कुल प्रायिकता $|\psi|^2$ और संगत आयतन अवयवों के समस्त गुणनफलों को जोड़कर प्राप्त की जा सकती है। इस प्रकार किसी कक्षक में संभावित इलेक्ट्रॉन वितरण का पता लगाना संभव है।

चुंबकीय कक्षक क्वांटम संख्या (magnetic orbital quantum number) 'm_l' समन्वय अक्ष के संगत कक्षकों के त्रिविम अभिविन्यास के बारे में जानकारी देती है। किसी उप-कोश के लिए m_l के $2l + 1$ मान संभव हैं। इन मानों को इस प्रकार दिया जाता है–

$$m_l = -l, -(l-1), -(l-2) \ .... \ 0, 1 \ .... \ (l-2), (l-1), l$$

अतः $l = 0$ के लिए m_l का एक ही स्वीकृत मान 0 होता है, अर्थात् 2(0) + 1 = 1, एक s कक्षक होता है। $l = 1$ के लिए m_l=–1,0,+1 हो सकता है [2[1]+1=3p कक्षक]। $l = 2$ के लिए m_l = –2, –1, 0, + 1 एवं + 2 (पाँच d कक्षक) हो सकता है। स्मरणीय है कि m_l के मान l से और l के मान n से प्राप्त होते हैं।

© NCERT not to be republished

सारणी 2.4 उप-कोश संकेतन

n	l	उपकोश संकेतन
1	0	1s
2	0	2s
2	1	2p
3	0	3s
3	1	3p
3	2	3d
4	0	4s
4	1	4p
4	2	4d
4	3	4f

किसी परमाणु में प्रत्येक कक्षक n, l और m_l मानों के समुच्चय द्वारा परिभाषित किया जाता है। अत: क्वांटम संख्याओं $n_l = 2, l = 1, m_l = 0$ द्वारा वर्णित कक्षक ऐसा कक्षक होता है, जो दूसरे कोश के p उपकोश में होता है। यहाँ दी जा रही तालिका में उप-कोश और उससे संबंधित कक्षकों की संख्या का संबंध दिया गया है–

l का मान	0	1	2	3	4	5
उप-कोश संकेतन	s	p	d	f	g	h
कक्षकों की संख्या	1	3	5	7	9	11

इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण *'s'* : किसी परमाणु कक्षक के लिए चिह्नित तीनों क्वांटम संख्याओं को उसकी ऊर्जा, आकार और अभिविन्यास को परिभाषित करने में प्रयुक्त किया जा सकता है, लेकिन बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में देखे गए रेखा-स्पेक्ट्रा की व्याख्या करने में ये क्वांटम संख्याएँ पर्याप्त नहीं हैं। इनमें कुछ रेखाएँ द्विक (दो रेखाएँ पास-पास) तथा कुछ रेखाएँ त्रिक (तीन रेखाएँ पास-पास) होती हैं। तीनों क्वांटम संख्याओं द्वारा अनुमानित ऊर्जा के अलावा यह कुछ और ऊर्जा-स्तरों की उपस्थिति का संकेत करता है।

सन् 1925 में जॉर्ज उहलेनबैक (George Uhlenback) और सैमुअल गाउटस्मिट (Samuel Goudsmit) ने एक चौथी क्वांटम संख्या की उपस्थिति प्रतिपादित की, जो 'इलेक्ट्रॉन-प्रचक्रण क्वांटम संख्या' (m_s) कहलाती है। एक इलेक्ट्रॉन अपने अक्ष पर ठीक वैसे ही प्रचक्रण करता है, जैसे सूर्य के चारों ओर चक्कर काटते समय पृथ्वी अपने अक्ष पर प्रचक्रण करती है। दूसरे शब्दों में– इलेक्ट्रॉन में आवेश और द्रव्यमान के अतिरिक्त नैज (intrinsic) प्रचक्रण कोणीय संवेग होता है। इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग एक सदिश (vector) राशि है। इसके किसी चुने हुए अक्ष के सापेक्ष दो अभिविन्यास हो सकते हैं, जिन में प्रचक्रण क्वांटम संख्या m_s के द्वारा भेद किया जा सकता है। m_s का मान +1/2 या –1/2 हो सकता है। इन्हें इलेक्ट्रॉन की दो प्रचक्रण अवस्थाएं (spin states) भी कहते हैं। आम तौर पर वे तीरों ↑ (ऊपरी प्रचक्रण, spin up) और ↓ (निचला प्रचक्रण, spin down) द्वारा दर्शाए जाते हैं। विभिन्न m_s मान वाले दो इलेक्ट्रॉन (एक +1/2 और दूसरा –1/2) विपरीत प्रचक्रण वाले कहलाते हैं। किसी कक्षक में दो से अधिक इलेक्ट्रॉन नहीं हो सकते हैं; इन दोनों इलेक्ट्रॉनों का विपरीत प्रचक्रण होना चाहिए।

संक्षेप में हम यह कह सकते हैं कि चारों क्वांटम संख्याए निम्नलिखित जानकारियाँ देती हैं–

(i) n से कोश का बोध होता है। यह कक्षक का आकार और काफी हद तक ऊर्जा निर्धारित करता है।

(ii) n^{th} कोश में n उप-कोश होते हैं। l, कक्षक की आकृति बताता है। प्रत्येक प्रकार के उप-कोश में $(2l+1)$ कक्षक होते हैं, अर्थात् प्रत्येक उप-कोश में एक s कक्षक (l = 0), तीन p कक्षक (l = 1) और 5d कक्षक (l = 2) हो सकते हैं। l कुछ हद तक बहु- इलेक्ट्रॉन परमाणु के कक्षक की ऊर्जा का भी निर्धारण करता है।

(iii) m_l कक्षक के अभिविन्यास को प्रदर्शित करता है। l के दिए गए किसी मान के लिए m_l के $(2l+1)$ मान होते हैं। इतनी ही संख्या प्रत्येक उप-कोश में कक्षकों की होती है। इसका अर्थ यह है कि कक्षकों की संख्या उनके अभिविन्यासों के तरीकों के बराबर होती है।

(iv) इलेक्ट्रॉन के प्रचक्रण के अभिविन्यास को m_s बताता है।

उदाहरण 2.17

मुख्य क्वांटम संख्या (n = 3) से संबंधित कक्षकों की कुल संख्या क्या होती है?

हल

n = 3 के लिए, l के 0, 1 तथा 2 मान संभव है।

© NCERT not to be republished

इसलिए एक 3s कक्षक होता है, जिसके लिए, $n = 3$, $l = 0$ और $m_l = 0$) होते हैं; तीन 3p कक्षक होते हैं, जिनके लिए ($n = 3$, $l = 1$ और $m_l = -1, 0, +1$) होते हैं। इसी प्रकार पाँच 3d कक्षक होते हैं, जिनके लिए $n = 3$, $l = 2$ और $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ हो सकता है। इसलिए कक्षकों की कुल संख्या $= 1 + 3 + 5 = 9$ कक्षकों की संख्या $= n^2$, अर्थात् $3^2 = 9$ संबंध का उपयोग करके भी समान मान प्राप्त किए जा सकते हैं।

उदाहरण 2.18

s, p, d, f संकेतन का प्रयोग करके निम्नलिखित क्वांटम संख्याओं वाले कक्षक के बारे में बताइए–

(क) $n = 2, l = 1$ (ख) $n = 4, l = 0$,

(ग) $n = 5, l = 3$, (घ) $n = 3, l = 2$

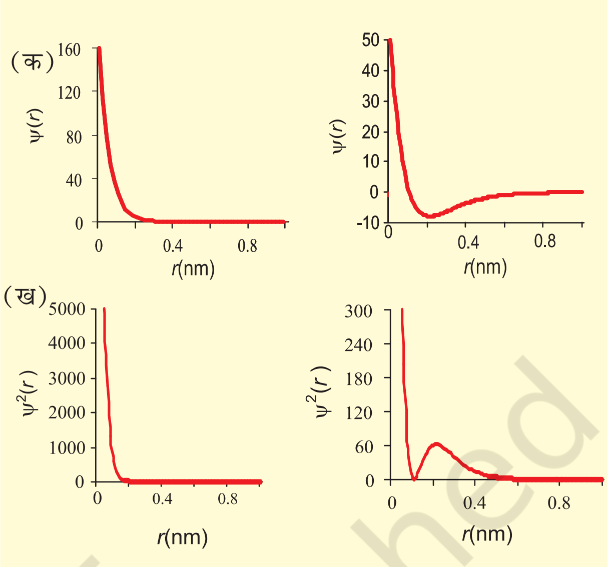
हल

	n	l	कक्षक
(क)	2	1	2p
(ख)	4	0	4s
(ग)	5	3	5f
(घ)	3	2	3d

2.6.2 परमाणु कक्षकों की आकृतियाँ

किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन के कक्षक तरंग-फलन अथवा ψ का अपने आपमें कोई भौतिक अर्थ नहीं होता है। यह केवल इलेक्ट्रॉन के निर्देशांकों (coordinates) का गणितीय फलन होता है। यद्यपि विभिन्न कक्षकों के लिए r (नाभिक से दूरी) के फलन के रूप में संगत तरंग-फलन आरेख भिन्न होते हैं। [चित्र 2.12 (क) 1s ($n = 1, l = 0$) तथा 2s ($n = 2, l = 0$) कक्षकों के इस प्रकार के आरेख को व्यक्त करता है।]

जर्मन भौतिक विज्ञानी मेक्स बोर्न ने बताया कि किसी बिंदु पर तरंग-फलन का वर्ग (अर्थात् ψ^2) उस बिंदु पर इलेक्ट्रॉन के घनत्व की प्रायिकता को दर्शाता है। [चित्र 2.12 (ख)] में 1s तथा 2s कक्षक के लिए ψ^2 के परिवर्तन को r के फलन के रूप में दर्शाया गया है। यहाँ आप देख सकते हैं कि 1s तथा 2s के वक्र भिन्न हैं। यह देखा जा सकता है

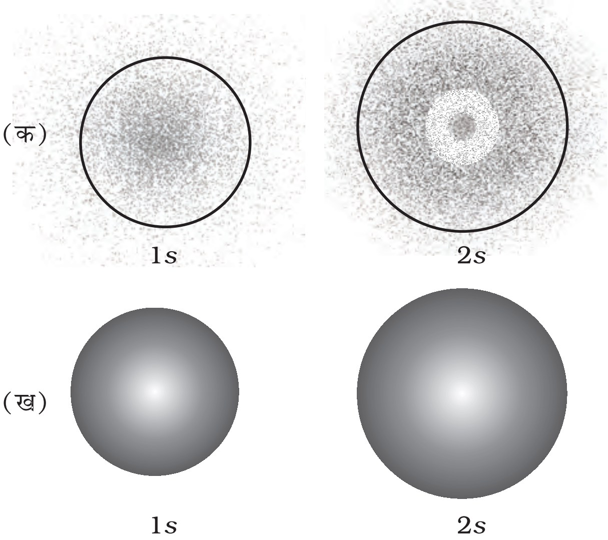


चित्र 2.12 (क) कक्षकीय तरंग-फलन $\psi(r)$ के आरेख (ख) 1s एवं 2s कक्षकों के लिए r के फलन के रूप में प्रायिकता घनत्व $\psi^2(r)$ में परिवर्तन के आरेख।

कि 1s कक्षक के लिए प्रायिकता घनत्व नाभिक पर अधिकतम है, जो नाभिक से दूर जाने पर घटता जाता है। दूसरी ओर, 2s कक्षक के लिए प्रायिकता घनत्व पहले तेजी से शून्य तक घटता है, फिर बढ़ना प्रारंभ होता है। जैसे-जैसे r का मान बढ़ता है, वैसे-वैसे एक लघु अधिकतम (small maxima) के पश्चात् यह पुनः शून्य के निकट तक घटता है। वह क्षेत्र, जहाँ यह प्रायिकता घनत्व शून्य हो जाता है, 'नोडल सतह' या 'नोड' कहलाता है। सामान्यतः ns कक्षक के (n –1) नोड होते हैं, अर्थात् मुख्य क्वांटम संख्या n के साथ नोडों की संख्या बढ़ जाती है। दूसरे शब्दों में, 2s कक्षक के लिए नोडों की संख्या एक तथा 3s के लिए दो होती है। आगे के कक्षकों के लिए भी यह इसी प्रकार बढ़ती है। ये प्रायिकता घनत्व परिवर्तन आवेश - अभ्र के पदों में समझे जा सकते हैं (चित्र 2.13 क)। इन चित्रों में बिंदुओं (dots) का घनत्व उस क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन प्रायिकता घनत्व दर्शाता है।

कक्षकों की आकृति को विभिन्न कक्षकों के लिए स्थिर प्रायिकता घनत्व वाले सीमा-सतह आरेखों (boundary surface diagrams) द्वारा काफी सही ढंग से प्रदर्शित किया जा सकता है। इस निरूपण में किसी कक्षक के लिए एक ऐसी परिसीमा-सतह या परिपृष्ठ (contour surface)

© NCERT not to be republished



चित्र 2.13 (क) 1s एवं 2s परमाणु कक्षकों के लिए प्रायिकता घनत्त्व आरेख बिंदुओं का घनत्व उस क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन पाए जाने के प्रायिकता-घनत्व को दर्शाता है। (ख) 1s एवं 2s कक्षकों के लिए परिसीमा-सतह आरेख

को आरेखित किया जाता है, जिसपर प्रयिकता घनत्व $|\psi|^2$ का मान स्थिर है। सैद्धांतिक रूप में, किसी कक्षक के लिए ऐसे कई परिसीमा-सतह आरेख संभव होते हैं, परंतु किसी दिए गए कक्षक के लिए स्थिर प्रायिकता घनत्व* वाले केवल वे परिसीमा-सतह आरेख ही कक्षक की आकृति के अच्छे निरूपण माने जाते हैं, जिनके द्वारा निर्धारित क्षेत्र या आयतन में इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता काफी अधिक (जैसे 90%) होती है। $1s$ एवं $2s$ कक्षकों के लिए परिसीमा-सतह आरेखों को चित्र 2.13(ख) में दर्शाया गया है। आप पूछ सकते हैं कि हम ऐसा परिपृष्ठ आरेख क्यों नहीं बनाते हैं, जिसमें इलेक्ट्रॉन पाए जाने की प्रायिकता 100% हो? इसका उत्तर यह है कि नाभिक से किसी निश्चित दूरी पर भी इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की कुछ प्रायिकता अवश्य होती है, भले ही उसका मान बहुत कम क्यों न हो। इसलिए निश्चित आकार के ऐसे परिसीमा-सतह आरेखों को बनाना संभव नहीं है, जिनके अंदर इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता 100% हो। s कक्षक के लिए परिसीमा सतह का आरेख गोलीय होता है, जिसके केंद्र में नाभिक है।

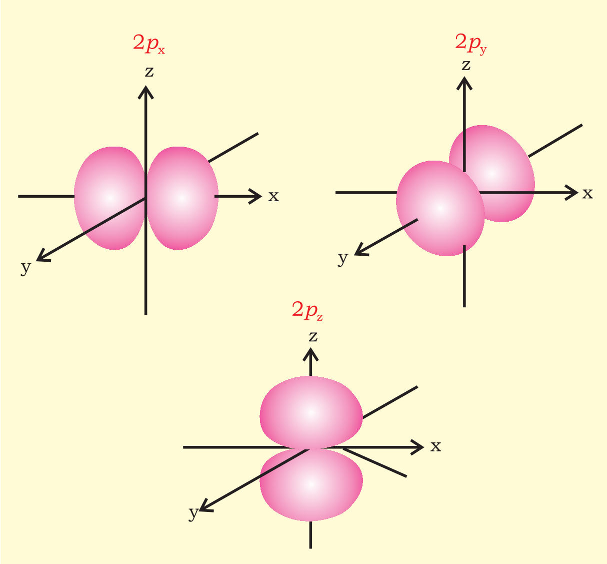
दो विमाओं में यह गोला एक वृत्त की तरह दिखाई देता है। इस गोले की परिसीमा के अंदर इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता 90% होती है।

इस प्रकार $1s$ तथा $2s$ कक्षक गोलीय आकृति के हैं। वास्तव में सभी s– कक्षक गोलीय सममिति के होते हैं। ऐसा भी देखा गया है कि n बढ़ने के साथ s कक्षक का आकार भी बढ़ जाता है, अर्थात् $4s > 3s > 2s > 1s$ और मुख्य क्वांटम संख्या के बढ़ने के साथ इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर हो जाता है।

चित्र 2.14 में तीन $2p$ कक्षकों $(l = 1)$ के परिसीमा-सतह आरेख दिखाए गए हैं। इन आरेखों में नाभिक मूल बिंदु पर होता है यहाँ s कक्षकों के विपरीत, परिसीमा- सतह आरेख गोलाकार नहीं होते हैं। इसकी अपेक्षा प्रत्येक p- के दो भाग होते हैं, जिन्हें 'पालियाँ' (lobes) कहा जाता है। ये नाभिक से गुज़रने वाले तल के दोनों ओर स्थित हैं। जहाँ दोनों पालियाँ एक दूसरे को स्पर्श करती हैं, उस तल पर प्रायिकता घनत्व फलन शून्य होता है। तीनों p कक्षकों की आकृति और ऊर्जा एक समान होती है। ये कक्षक केवल पालियों के अभिविन्यासों में आपस में भिन्न होते हैं, क्योंकि ये पालियाँ x, y या z अक्षों की ओर निर्दिष्ट मानी जा सकती हैं, इसलिए उन्हें $2p_x$ $2p_y$ तथा $2p_z$ द्वारा दर्शाया जाता है। यहाँ यह उल्लेखनीय है कि m_l को मानों (–1, 0 और +1) तथा x, y और z अक्षों के बीच कोई संबंध नहीं है। हमारे लिए यह याद रखना पर्याप्त है कि चूँकि m_l के तीन संभव मान होते हैं, अतः तीन p कक्षक होंगे, जिनके अक्ष आपस में एक दूसरे के लंबवत होते हैं। s कक्षकों की तरह, p कक्षकों के लिए भी मुख्य क्वांटम संख्या के बढ़ने के साथ कक्षकों का आकार और ऊर्जा बढ़ते हैं। अतः विभिन्न p कक्षकों का आकार और ऊर्जा $4p > 3p > 2p$ क्रम में होते हैं। इसके अतिरिक्त s कक्षकों के समान, p कक्षकों के प्रायिकता- घनत्व फलन भी शून्य से गुजरते हैं। नोडों की संख्या $n – 2$ द्वारा दी जाती है, अर्थात् $3p$ कक्षक के लिए त्रिज्य नोड एक, $4p$ के लिए दो और इससे आगे भी इसी क्रम में होते हैं।

*यदि प्रायिकता घनत्व $|\psi|^2$ एक दी हुई सतह पर स्थायी है। तो उस सतह पर $|\psi|$ भी स्थायी होगा। $|\psi|^2$ और $|\psi|$ के लिए परिसीमा-सतहें एक समान होंगी।

© NCERT not to be republished

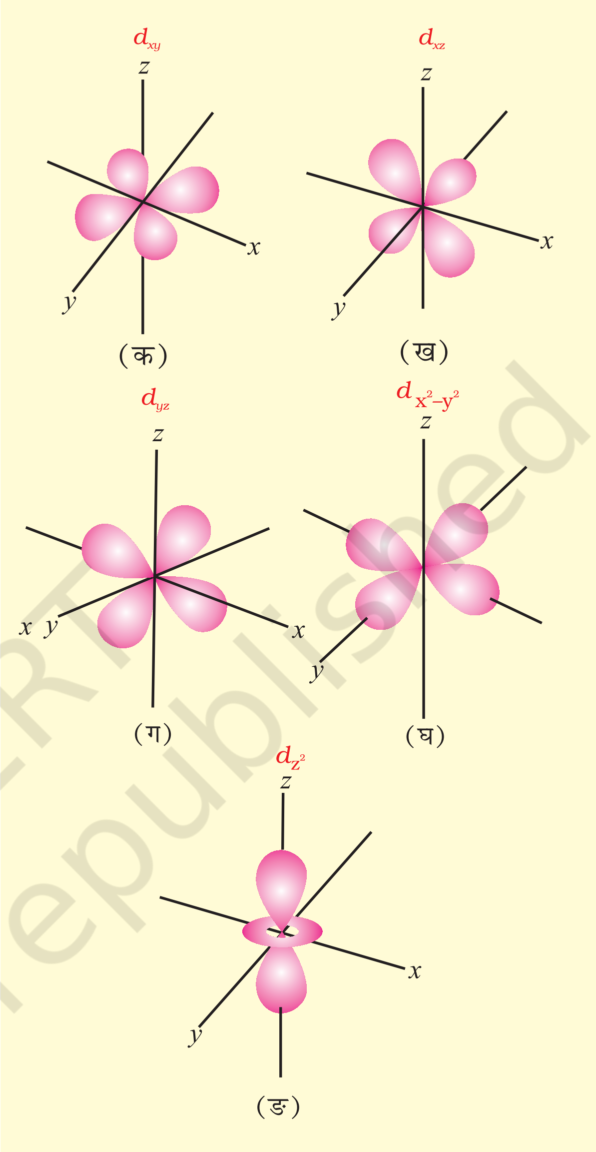


चित्र 2.14 तीन 2p कक्षकों के परिसीमा-सतह आरेख

$l = 2$ के लिए कक्षक, d कक्षक कहलाता है और मुख्य क्वांटम संख्या (n) का मान 3 होता है, क्योंकि l का मान $n - 1$ से अधिक नहीं हो सकता है। इसमें m_l के पाँच मान होते हैं (–2, –1, 0 + 1 और +2) और इस प्रकार पाँच d कक्षक होते हैं। d कक्षकों के परिसीमा-सतह आरेख चित्र 2.15 में दिखाए गए हैं।

पाँच d कक्षकों को d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$ तथा d_{z^2} कहा जाता है। पहले चार d कक्षकों की आकृति एक जैसी होती है और पाँचवें d_{z^2} की भिन्न होती है, लेकिन पाँचों कक्षकों की ऊर्जा बराबर होती है। $n > 3$ वाले d कक्षकों (4d, 5d, ---) की समान आकृतियाँ होती हैं, लेकिन ऊर्जा तथा आकार भिन्न होते हैं।

त्रिज्य नोडों (अर्थात् जब प्रायिकता-घनत्व फलन शून्य हो) के अलावा np और nd कक्षकों के लिए प्रायिकता-घनत्व फलन तल पर शून्य होते हैं। यह नाभिक से गुजरते हुए तल पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए, p_z कक्षक में xy तल नोडल तल है। d_{xy} कक्षक में नाभिक से गुजरते हुए और z- अक्ष पर xy तल को भेदते हुए दो नोडल तल होते हैं। इन्हें 'कोणीय नोड' कहा जाता है और कोणीय नोडों की संख्या l से दी जाती है, अर्थात् p कक्षकों के लिए एक, d कक्षकों के लिए दो तथा अन्य के लिए इसी प्रकार कोणीय नोड होते हैं। **नोडों की कुल संख्या (n –1), अर्थात् कोणीय नोड l और त्रिज्य नोड (n–l–1) का योग होगी।**



चित्र 2.15 पाँच 3d कक्षकों के परिसीमा-सतह आरेख

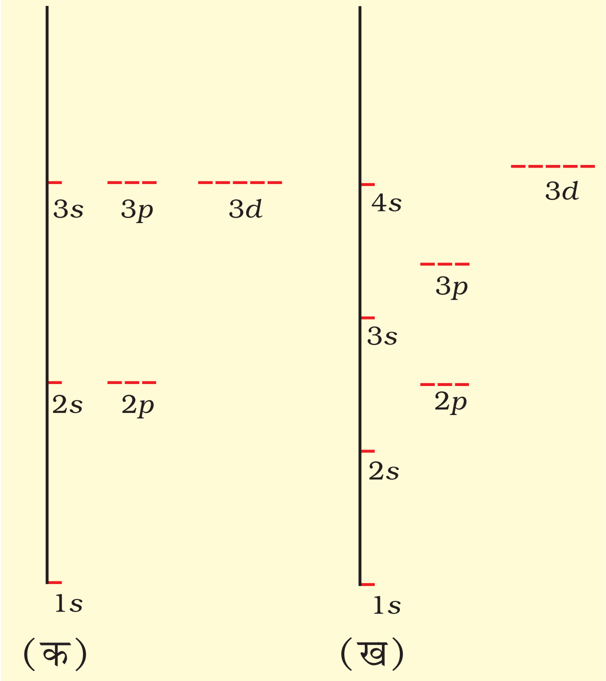
2.6.3 कक्षकों की ऊर्जाएँ

हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा केवल मुख्य क्वांटम संख्या द्वारा निर्धारित होती है। अतः हाइड्रोजन परमाणु में कक्षकों की ऊर्जा निम्नलिखित क्रम में बढ़ती है:–

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \ldots\ldots\ldots \quad (2.24)$$

और इन्हें चित्र 2.16 में दर्शाया गया है। हालाँकि $2s$ और $2p$ कक्षकों की आकृतियाँ भिन्न होती हैं, फिर भी इन दोनों कक्षकों $2s$ या $2p$ में उपस्थिति इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा बराबर होगी।

© NCERT not to be republished



चित्र 2.16 (क) हाइड्रोजन परमाणु और (ख) बहु-इलेक्ट्रॉनी परमाणुओं के कुछ इलेक्ट्रॉन कोशों के ऊर्जा-स्तर आरेख। ध्यान दीजिए कि हाइड्रोजन परमाणु के लिए समान मुख्य क्वांटम-संख्या हेतु भिन्न-भिन्न द्विगंशी क्वांटम संख्या होने पर भी उनकी ऊर्जा समान होती है। बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में समान मुख्य क्वांटम संख्या वाले कक्षकों की ऊर्जा भिन्न द्विगंशी क्वांटम संख्या वाले कक्षकों के लिए भिन्न होती है।

समान ऊर्जा वाले कक्षकों को **समभ्रंश** (degenerate) कहा जाता है। जैसा पहले बताया गया है, हाइड्रोजन परमाणु में $1s$ कक्षक सबसे स्थायी स्थिति के संगत होता है। यह **तलस्थ अवस्था** (ground state) कहलाती है। इस कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन नाभिक द्वारा सर्वाधिक प्रबलता से आकर्षित रहता है हाइड्रोजन परमाणु में $2s$, $2p$ या उच्च कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉन को **उत्तेजित अवस्था** (excited state) में कहा जाता है।

हाइड्रोजन परमाणु के विपरीत एक बहु इलेक्ट्रॉन परमाणु के इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा केवल अपनी मुख्य क्वांटम संख्या (कोश) पर ही नहीं, बल्कि कक्षक क्वांटम संख्या (उप-कोश) पर भी निर्भर करती है। अर्थात् दी गई मुख्य क्वांटम संख्या के लिए s, p, d, f... की ऊर्जाएं भिन्न होती हैं। किसी भी एक मुख्य क्वांटम संख्या में कक्षकों की ऊर्जा का क्रम $s > p > d > f$ होता है। उच्च ऊर्जा स्तरों में यह अंतर अधिक होता है। कक्षकों की ऊर्जा का यह क्रम लड़खड़ा सकता है उदाहरण हैं $4s < 3d$ और $6s < 5d \approx 4f < 6p$ इत्यादि। उप-कोशों में भिन्न ऊर्जाओं का कारण बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में इलेक्ट्रॉनों के आपस में प्रतिकर्षण की उपस्थिति है। हाइड्रोजन परमाणु में ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन और धनावेशित नाभिक के बीच आकर्षण एकमात्र विद्युत् अन्योन्य क्रिया है। बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन तथा नाभिक के बीच आकर्षण के अलावा परमाणु में उपस्थित एक इलेक्ट्रॉन का दूसरे से प्रतिकर्षण भी होता है। इस प्रकार एक बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणु में इलेक्ट्रॉन का स्थायित्व प्रतिकर्षण की तुलना में अधिक आकर्षण अन्योन्य क्रियाएं हैं। सामान्यत: बाहरी कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन के अंदर के इलेक्ट्रॉनों से प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रिया अधिक महत्त्वपूर्ण है। दूसरी ओर नाभिक में धनावेश *(Ze)* बढ़ने के कारण इलेक्ट्रॉनों में आकर्षण अन्योन्य क्रियाएँ बढ़ती हैं। अंदर कोशों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के कारण बाहरी कोश का इलेक्ट्रॉन नाभिक के आवेश *(Ze)* को पूरी तरह महसूस नहीं कर पाता है, अर्थात् आंतरिक इलेक्ट्रॉनों द्वारा नाभिक के धनावेश पर आंशिक आवरण के कारण इस आवेश का प्रभाव पूरा नहीं पड़ता। इसे आंतरिक इलेक्ट्रॉनों द्वारा बाह्य इलेक्ट्रॉनों का नाभिक से **परिरक्षण** (shielding) कहा जाता है और नाभिक का कुल धनावेश, जो इलेक्ट्रॉन पर प्रभावी होता है। **प्रभावी नाभिकीय आवेश** $Z_{eff}e$ (effective nuclear charge) कहलाता है। आंतरिक इलेक्ट्रॉनों द्वारा परिरक्षण के बावजूद नाभिकीय आवेश में वृद्धि के साथ बाह्य इलेक्ट्रॉन द्वारा महसूस किया आकर्षण-बल बढ़ जाता है। दूसरे शब्दों में, नाभिक और इलेक्ट्रॉन के बीच अन्योन्य क्रिया की ऊर्जा (अर्थात् कक्षक ऊर्जा) परमाणु संख्या *(Z)* के बढ़ने के साथ घट (अर्थात् अधिक ऋणात्मक हो) जाती है।

आकर्षण एवं प्रतिकर्षण, दोनों अन्योन्य क्रियाएं कोश के आकार तथा उसमें उपस्थित कक्षक की आकृति (जिसमें इलेक्ट्रॉन उपस्थित है) पर निर्भर करती हैं। उदाहरण के लिए– गोलाकार आकृति के कारण, s कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रान p कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रान की तुलना में बाहरी इलेक्ट्रानों का नाभिक से परिरक्षण अधिक प्रभावी तरीके से करता है। इसी प्रकार, p कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रान d कक्षकों की तुलना में अधिक परिरक्षण करते हैं, चाहे ये सभी कक्षक एक ही कोश में हैं। इसके अलावा एक ही कोश में गोलाकार आकृति के कारण s कक्षक इलेक्ट्रॉन p कक्षक इलेक्ट्रॉन की तुलना में और p कक्षक इलेक्ट्रॉन d कक्षक इलेक्ट्रॉन की तुलना में नाभिक के पास अधिक समय व्यतीत करता है। दूसरे शब्दों में– किसी एक कोश (मुख्य क्वांटम संख्या) के लिए दिगंशी क्वांटम संख्या (l) बढ़ने के साथ इलेक्ट्रान द्वारा महसूस

किया Z_{eff} घट जाता है, अर्थात् p कक्षक की तुलना में s कक्षक और d की तुलना में p कक्षक नाभिक से अधिक दृढ़ता से बंधा रहता है। p कक्षक के इलेक्ट्रान की तुलना में s कक्षक के इलेक्ट्रान की और d कक्षक के इलेक्ट्रान की तुलना में p कक्षक के इलेक्ट्रान की ऊर्जा कम होती है, इत्यादि। चूँकि नाभिक के प्रति परिरक्षण की मात्रा भिन्न-भिन्न कक्षकों के लिए भिन्न होती है। अतः एक ही कोश (मुख्य क्वांटम संख्या) के ऊर्जा स्तरों का विपाटन (splitting) हो जाता है, अर्थात् जैसा पहले बताया जा चुका है, कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रानों की ऊर्जा n तथा l के मानों पर निर्भर करती है। गणितीय रूप से n और l पर कक्षकों की ऊर्जाओं की निर्भरता काफी जटिल होती है, लेकिन n तथा l के संयुक्त मान के लिए एक सरल नियम है। $(n + l)$ का मान जितना निम्न होगा कक्षक की ऊर्जा भी उतनी ही कम होगी। यदि दो कक्षकों के लिए $(n + l)$ का मान समान हो, तो निम्न n के मान वाले कक्षक की ऊर्जा निम्न होगी। सारणी 2.5 में $(n + l)$ नियम दिया गया है और चित्र 2.16 में बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के ऊर्जा दर्शाई गई है। ध्यान देने योग्य बात यह भी है कि किसी विशेष कोश के विभिन्न उप कोशों (बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में) की ऊर्जाएं भिन्न-भिन्न होती हैं। हालाँकि हाइड्रोजन परमाणु में इनकी ऊर्जाएं समान होती हैं। अंत में यह बताना उचित होगा कि परमाणु संख्या (Z_{eff}) बढ़ने के साथ समान उप-कोशों वाले कक्षकों की ऊर्जाएं कम होती जाती हैं। उदाहरण के लिए– हाइड्रोजन परमाणु के $2s$ कक्षक की ऊर्जा, लीथियम के $2s$ कक्षक की तुलना में अधिक होगी और सोडियम की तुलना में लीथियम की ऊर्जा अधिक होगी। यही क्रम आगे भी जारी रहेगा। जैसे–

$$E_{2s}(\text{H}) > E_{2s}(\text{Li}) > E_{2s}(\text{Na}) > E_{2s}(\text{K}).$$

2.6.4 परमाणु में कक्षकों का भरा जाना

विभिन्न परमाणुओं के कक्षकों में इलेक्ट्रॉन ऑफबाऊ नियम के अनुसार भरे जाते हैं। 'ऑफबाऊ नियम', पाउली अपवर्जन सिद्धांत (Pauli's exclusion principle), हुंड के अधिकतम बहुकता नियम (Hund's maximum multiplicity rule) और कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जाओं पर आधारित है।

ऑफबाऊ नियम

ज़र्मन भाषा में 'ऑफबाऊ' शब्द का अर्थ है– 'निर्माण होना' 'कक्षकों का निर्माण' होने का अर्थ है– कक्षकों का इलेक्ट्रॉनों द्वारा भरा जाना। इस नियम के अनुसार– **'परमाणुओं की तलस्थ अवस्था में, कक्षकों को उनकी ऊर्जा के बढ़ते क्रम में भरा जाता है।**

सारणी 2.5 (n + l) नियम के आधार पर बढ़ती ऊर्जा के साथ कक्षकों की व्यवस्था

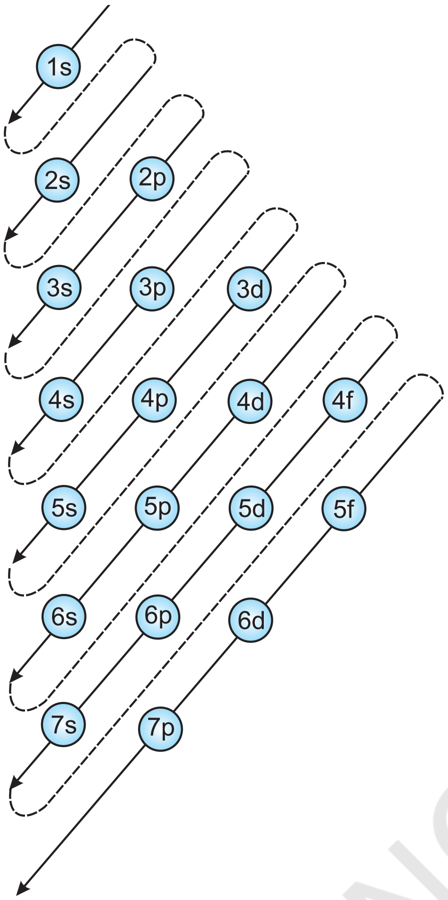
कक्षक	n का मान	l का मान	n + l का मान	
1s	1	0	1 + 0 = 1	
2s	2	0	2 + 0 = 2	
2p	2	1	2 + 1 = 3	2p (n=2) की ऊर्जा 3s से कम होती है
3s	3	0	3 + 0 = 3	3s (n=3)
3p	3	1	3 + 1 = 4	3p (n =3) की ऊर्जा 4s से कम होती है
4s	4	0	4 + 0 = 4	4s (n =4)
3d	3	2	3 + 2 = 5	3d (n =3) की ऊर्जा 4p से कम होती है
4p	4	1	4 + 1 =5	4p (n =4)

दूसरे शब्दों में– इलेक्ट्रॉन पहले सबसे कम ऊर्जा वाले उपलब्ध कक्षक में जाते हैं और उनको भरने के बाद उच्च ऊर्जा वाले कक्षकों को भरते हैं। आप यह जान चुके हैं कि किसी कक्षक की ऊर्जा प्रभावी नाभिक आवेश पर निर्भर करती है और विभिन्न प्रकार के कक्षकों पर इसका परिमाण भिन्न होता है। इसलिए ऐसा कोई भी एक क्रम नहीं है जो सभी परमाणुओं के लिए सही हो। तथापि कक्षकों की ऊर्जा का निम्नलिखित बढ़ता क्रम, अर्थात् उनको भरे जाने का क्रम अत्यंत उपयोगी है–

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 4f, 5d, 6p, 7s...$

इस क्रम को चित्र 2.17 में दिखाई गई विधि द्वारा याद किया जा सकता है। सबसे ऊपर से शुरू करते हुए तीर की दिशा कक्षकों के भरने का क्रम दर्शाती है। बाह्य संयोजकता इलेक्ट्रॉनों के लिए यह क्रम सभी परमाणुओं के लिए असाधारण रूप से सही है। उदाहरण के लिए पोटेशियम में संयोजकता इलेक्ट्रॉन के लिए $3d$ और $4s$ कक्षकों का विकल्प है और जैसा कि इस क्रम से पूर्वानुमानित किया जा सकता है, यह इलेक्ट्रॉन $4s$ कक्षक में पाया जाता है उपरोक्त क्रम को ऊर्जा स्तरों को भरने के लिए कामचलाऊ मार्गदर्शक मानना चाहिए। बहुत बार कक्षकों का ऊर्जा स्तर मिलता–जुलता होता

© NCERT not to be republished



चित्र 2.17 कक्षकों को भरने का क्रम

है और परमाणु की संरचना में हल्का–सा परिवर्तन कक्षकों के भरने के क्रम में परिवर्तन ला सकता है। यह होते हुए भी उपरोक्त क्रम परमाणु की इलेक्ट्रॉनी संरचना लिखने के लिए एक उपयोगी मार्गदर्शक है यदि यह याद रखा जाए कि इसमें अपवाद हो सकते हैं।

पाउली अपवर्जन सिद्धांत

विभिन्न कक्षकों में भरे जाने वाले इलेक्ट्रॉनों की संख्या अपवर्जन सिद्धांत द्वारा नियंत्रित होती है, जिसे ऑस्ट्रिया के वॉल्फगंग पाउली नामक एक वैज्ञानिक ने दिया था। इस सिद्धांत के अनुसार–

किसी परमाणु में उपस्थित दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वांटम संख्याएँ एक समान नहीं हो सकतीं। पाउली अपवर्जन सिद्धांत को इस प्रकार भी कहा जा सकता है–

"केवल दो इलेक्ट्रॉन एक कक्षक में रह सकते हैं। इन इलेक्ट्रॉनों के प्रचक्रण विपरीत होने चाहिए।" इसका अर्थ है कि दो इलेक्ट्रॉनों की तीन क्वांटम संख्याएँ, n,l तथा m_l एक समान हो सकती हैं, लेकिन उनकी प्रचक्रण क्वांटम संख्या भिन्न होनी चाहिए। किसी कक्षक के इलेक्ट्रॉनों में पाउली अपवर्जन सिद्धांत द्वारा लगाया गया नियंत्रण किसी उप-कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की क्षमता की गणना करने में सहायक होता है। उदाहरण के लिए, 1*s* में एक कक्षक होता है। इस प्रकार 1*s* उप-कोश में इलेक्ट्रॉनों की अधिकतम संख्या दो हो सकती है। *p* तथा *d* उप-कोशों में अधिकतम संख्या क्रमशः 6 तथा 10 हो सकती है, इत्यादि। इसे संक्षेप इस प्रकार कहा जा सकता है–

मुख्य क्वांटम संख्या *n* वाले कोश में इलेक्ट्रॉनों की संख्या $2n^2$ के बराबर होती है।

हुंड का अधिकतम बहुकता का नियम

यह नियम एक ही उप-कोश से संबंधित कक्षकों को भरने के लिए लागू किया जाता है। इन कक्षकों की ऊर्जा बराबर होती है। उन्हें 'समभ्रंश कक्षक' (degenerate orbitals) कहते हैं। यह नियम इस प्रकार है: **एक ही उप-कोश के कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन तब तक नहीं होता है, जब तक उस उप-कोश के सभी कक्षकों में एक-एक इलेक्ट्रॉन न आ जाए।**

क्योंकि तीन *p*, पाँच *d* तथा सात *f* कक्षक होते हैं, अतः *p*, *d* और *f* कक्षकों में युग्मन क्रमशः चौथे, छठवें और आठवें इलेक्ट्रॉन के भरने पर प्रारंभ होगा। यह देखा गया है कि आधे भरे और पूरे भरे समभ्रंश कक्षकों का स्थायित्व उनकी सममिति के कारण अधिक होता है देखें (खंड 2.6.6)।

2.6.5 परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

परमाणुओं के कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के वितरण को उनका **इलेक्ट्रॉनिक विन्यास** (electronic configuration) कहा जाता है। यदि विभिन्न परमाणु कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने से संबंधित मूल नियमों को ध्यान में रखा जाए, तो विभिन्न परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों को आसानी से लिखा जा सकता है।

परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को दो तरीके से निरूपित किया जा सकता है। वे हैं–

(i) $s^a\ p^b\ d^c$ .... संकेतन

(ii) कक्षक–आरेख

पहले संकेतन में उप-कोश को संगत अक्षर चिह्न से निरूपित किया जाता है और उप-कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या को मूर्धांक a, b, c .... इत्यादि के रूप में दर्शाते हैं। विभिन्न कोशों के लिए निरूपित समान उप-कोश का

विभेदन उसके संगत उप-कोश के सामने मुख्य क्वांटम संख्या को लिखकर किया जाता है। दूसरे संकेतन में उप-कोश के प्रत्येक कक्षक को एक बॉक्स द्वारा दर्शाया जाता है और इलेक्ट्रॉन के धन-प्रचक्रण को ↑ जैसे तीर और ऋण-प्रचक्रण को ↓ जैसे तीर से दर्शाया जा सकता है। पहले संकेतन की तुलना में दूसरे संकेतन का लाभ यह है कि इससे चारों क्वांटम संख्याओं को दर्शाया जा सकता है।

हाइड्रोजन परमाणु में केवल एक ही इलेक्ट्रॉन होता है, जो सबसे कम ऊर्जा वाले कक्षक में जाता है, जिसे $1s$ कक्षक कहते हैं। अत: हाइड्रोजन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^1$ होता है। इसका अर्थ यह है कि इसके $1s$ कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होता है। हीलियम (He) का दूसरा इलेक्ट्रॉन भी $1s$ कक्षक में जा सकता है। अत: हीलियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2$ होता है। जैसा ऊपर बताया गया है– दो इलेक्ट्रॉन एक-दूसरे से विपरीत प्रचक्रण में होते हैं। उसे कक्षक आरेख से देखा जा सकता है।

लीथियम (Li) का तीसरा इलेक्ट्रॉन पाउली अपवर्जन सिद्धांत के कारण $1s$ कक्षक में नहीं जा सकता। अत: वह अगले कक्षक $2s$ में जाता है। इस प्रकार लीथियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^1$ होगा।

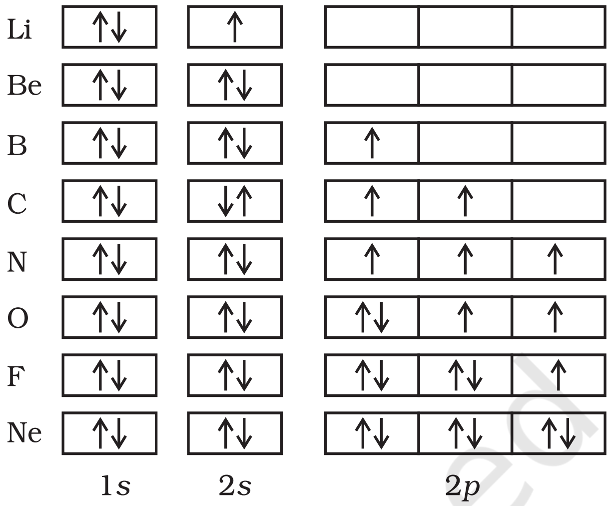
$2s$ कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन और आ सकता है। अत: बेरिलियम परमाणु का विन्यास $1s^2 2s^2$ होता है (सारणी 2.6 में तत्त्वों के परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों को देखें)।

अगले छ: तत्त्वों में $2p$ कक्षक एक-एक करके भरे जाते हैं। अत: इन तत्त्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास इस प्रकार होता है–

बोरॉन (B, $1s^2 2s^2 2p^1$),
कार्बन (C, $1s^2 2s^2 2p^2$),
नाइट्रोजन (N, $1s^2 2s^2 2p^3$),
ऑक्सीजन (O, $1s^2 2s^2 2p^4$),
फ्लुओरीन (F, $1s^2 2s^2 2p^5$),
निऑन (Ne, $1s^2 2s^2 2p^6$).

$2p$ कक्षकों को भरने की प्रक्रिया निऑन पर जाकर समाप्त होती है। इन तत्त्वों के कक्षा-चित्र आगे दर्शाए गए हैं।

सोडियम (Na, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) से ऑर्गन (Ar, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) तक के सभी तत्त्वों के परमाणुओं में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास की पद्धति *Li* से *Ne* तक के तत्त्वों के समान होती है। यहाँ अंतर केवल यह होता है कि अब $3s$ तथा $3p$ कक्षक भरे जाते हैं। इस प्रक्रिया को सरल किया जा सकता है, बशर्ते पहले दो कोशों के कुल इलेक्ट्रॉनों को निऑन (Ne)



तत्त्व के नाम से निरूपित किया जाए। सोडियम से ऑर्गन तक के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को ऐसे लिखा जा सकता है– (Na, [Ne]$3s^1$), (Ar, [Ne] $3s^2 3p^6$)। पूर्ण रूप से भरे कोशों के इलेक्ट्रॉनों को 'क्रोड इलेक्ट्रॉन' कहते हैं, और **वे इलेक्ट्रॉन, जो उच्चतम मुख्य क्वांटम संख्या के इलेक्ट्रॉनिक कोश में भरे जाते हैं, संयोजकता इलेक्ट्रॉन कहलाते हैं।** उदाहरण के लिए– Ne में इलेक्ट्रॉन, क्रोड इलेक्ट्रॉन हैं और Na से Ar तक इलेक्ट्रॉन संयोजी इलेक्ट्रॉन हैं। पोटैशियम (K) तथा कैल्सियम (Ca) में 3d कक्षक की तुलना में $4s$ कक्षक की ऊर्जा कम होने के कारण प्रथम और द्वितीय इलेक्ट्रॉन क्रमश: $4s$ कक्षक में जाते हैं।

स्कैंडियम से प्रारंभ करने पर एक नया लक्षण दिखाई देता है। $3d$ कक्षक की ऊर्जा $4p$ कक्षक की तुलना में कम होने के कारण इसमें इलेक्ट्रॉन पहले भरते हैं। परिणामस्वरूप अगले दस तत्त्वों– स्कैंडियम (Sc), टाइटेनियम (Ti), वैनेडियम (V), क्रोमियम (Cr), मैंगनीज (Mn), आयरन (Fe), कोबाल्ट (Co), निकैल (Ni), कॉपर (Cu) तथा जिंक (Zn) में पाँचों $3d$ कक्षकों में इलेक्ट्रॉन उत्तरोत्तर भरे जाते हैं। हम यह देखकर चकित हो सकते हैं कि क्रोमियम तथा कॉपर में $3d$ कक्षक में चार तथा नौ इलेक्ट्रॉनों की जगह क्रमश: पाँच और दस इलेक्ट्रॉन होते हैं। इसका कारण यह है कि आधे एवं पूरे भरे कक्षक अधिक स्थायी होते हैं, अर्थात् उनकी ऊर्जा कम होती है। p^3, p^6, d^5, d^{10}, f^7, f^{14} इत्यादि विन्यास, जिनमें कक्षक या तो आधे या पूरे भरे हैं, अधिक स्थायी होते हैं। अत: क्रोमियम तथा कॉपर में d^5 और d^{10} विन्यासों को प्राथमिकता मिलती है (खण्ड 2.6.6)। ध्यान दें कि अपवाद भी मिलते हैं।

© NCERT not to be republished

$3d$ कक्षकों के भरने के बाद गैलियम (Ga) से $4p$ कक्षकों का भरना शुरू होता है और क्रिप्टन (Kr) पर पूरा होता है। अगले 18 तत्त्वों– रूबीडियम (Rb) से जीनॉन (Xe) तक $5s$, $4d$ तथा $5p$ कक्षकों के भरने की वही पद्धति होती है, जो $4s$, $3d$ और $4p$ कक्षकों की थी। इसके बाद 6s कक्षकों का भरना प्रारंभ होता है। सीज़ियम (Cs) तथा बेरियम (Ba) में इस कक्षक में क्रमशः एक और दो इलेक्ट्रॉन होते हैं। उसके बाद लैंथेनम (La) से मर्करी (Hg) तक $4f$ और $5d$ कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं। इसके बाद $6p$, $7s$ और अंततः $5f$ एवं $6d$ कक्षकों को भरा जाता है। यूरेनियम (U) के बाद के तत्त्व कम स्थायी होते हैं और उन्हें कृत्रिम रूप से प्राप्त किया जाता है। सारणी 2.6 में ज्ञात तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (स्पेक्ट्रमी विधियों द्वारा निर्धारित) दिए गए हैं।

आप यह पूछ सकते हैं कि आखिर इन विन्यासों को जानने से क्या लाभ होगा? आधुनिक रसायन विज्ञान के अध्ययन में रासायनिक व्यवहार को समझने और उसकी व्याख्या करने में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को ही आधार माना जाता है। उदाहरण के लिए कुछ प्रश्नों, जैसे– दो या दो से अधिक परमाणु मिलकर अणु क्यों बनाते हैं,? कोई तत्त्व धातु अथवा अधातु क्यों होता है? He तथा Ar जैसे तत्त्व क्रियाशील क्यों नहीं होते हैं, जबकि हैलोजेन जैसे तत्त्व क्रियाशील होते हैं– इन सब के उत्तर इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर दिए जा सकते हैं। डाल्टन के परमाणु मॉडल से इनका स्पष्टीकरण नहीं किया जा सकता। अतः आधुनिक रसायन विज्ञान के कई पहलुओं को भली प्रकार समझने के लिए इलेक्ट्रॉनिक संरचना की पूरी जानकारी होना अति आवश्यक है।

2.6.6 पूर्णरूपेण पूरित एवं अर्धपूरित उप-कोशों का स्थायित्व

किसी तत्त्व का तलस्थ अवस्था इलेक्ट्रॉनिक विन्यास उसकी न्यूनतम ऊर्जा से संबंधित अवस्था होती है। अधिकांश परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास भाग 2.6.5 में दिए मूलभूत नियमों का अनुसरण करते हैं। परंतु कुछ तत्त्वों (जैसे– Cu तथा Cr में, जहाँ दो उप-कोशों ($4s$ तथा $3d$) की ऊर्जाओं में कम अंतर होता है) एक इलेक्ट्रॉन कम ऊर्जा वाले उपकोश s से अधिक ऊर्जा वाले उपकोश में स्थानांतरित हो जाता है, बशर्ते इस स्थानांतरण से उपकोश के सभी उच्च ऊर्जा वाले कक्षक प्राप्त हों, जो पूर्णपूरित या अर्धपूरित हों। अतः Cr तथा Cu के संयोजी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्रमशः $3d^5$, $4s^1$ तथा $3d^{10}$, $4s^1$ होंगे, न कि $3d^4$, $4s^2$ तथा $3d^9$, $4s^2$। ऐसा पाया गया है कि इन इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में अतिरिक्त स्थायित्व होता है।

© NCERT not to be republished

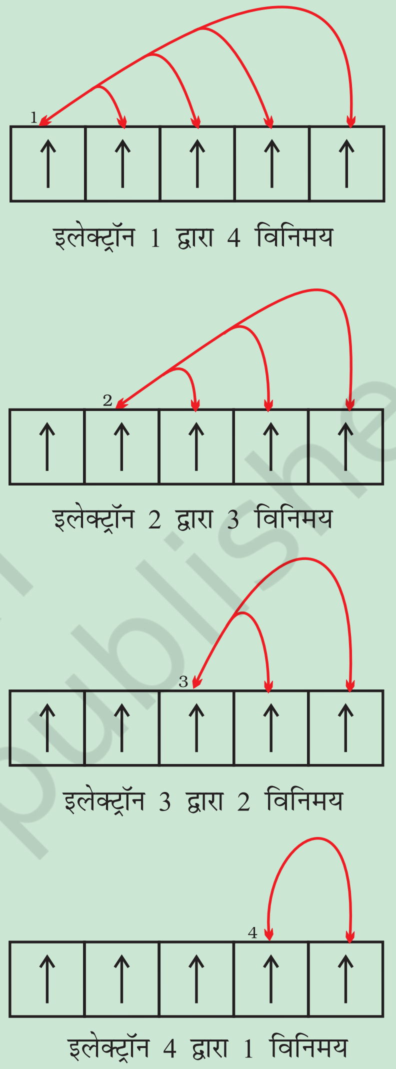
अर्धपूरित तथा पूर्णपूरित उप-कोशों के स्थायित्व के कारण

पूर्णपूरित तथा अर्धपूरित उपकोशों के स्थायित्व के कारण निम्नलिखित हैं–

1. इलेक्ट्रॉनों का सममित वितरण : यह भली-भाँति विदित है कि सममिति स्थायित्व प्रदान करती है। पूर्णत: भरे हुए या अर्धपूरित उपकोशों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण सममित होता है। अत: ये अधिक स्थायी होते हैं। एक ही उपकोश में (यहाँ 3d) इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा समान होती है, परंतु उसके त्रिविम वितरण भिन्न होते हैं। फलस्वरूप ये एक-दूसरे को आपेक्षिक रूप से कम परिरक्षित करते हैं तथा इलेक्ट्रॉन नाभिक द्वारा अधिक प्रबलता से आकर्षित हो जाते हैं।

2. विनिमय ऊर्जा : यह स्थायीकरण प्रभाव तब उत्पन्न होता है, जब दो या दो से अधिक इलेक्ट्रॉन (जिनके प्रचक्रण समान होते हैं) एक उपकोश के समभ्रंश कक्षकों में उपस्थित होते हैं। ये इलेक्ट्रॉन अपना स्थान विनिमय करने की प्रवृत्ति रखते हैं। इस विनिमय के कारण मुक्त ऊर्जा, 'विनिमय ऊर्जा' (exchange energy) कहलाती है। संभावित विनिमयों की संख्या तब अधिकतम होती है, जब उप-कोश पूर्णत: भरे या अर्धपूरित (half filled) होते हैं (चित्र 2.18)। इसके फलस्वरूप विनिमय ऊर्जा अधिकतम होती है तथा इसी प्रकार स्थायित्व भी अधिकतम होता है।

आप देखेंगे कि यह ऊर्जा हुंड के नियम का आधार है, जिसके अनुसार– **समान ऊर्जा के कक्षकों में जानेवाले इलेक्ट्रॉनों के यथासंभव समानांतर प्रचक्रण होते हैं।** अन्य शब्दों में, अर्धपूरित तथा पूर्णपूरित उपकोशों का स्थायित्व (i) आपेक्षिक रूप से कम परिरक्षित, (ii) कम कूलंबिक प्रतिकर्षण ऊर्जा तथा (iii) उच्च विनियम ऊर्जा के कारण होता है। विनिमय ऊर्जा के विषय में विस्तार से आप अगली कक्षाओं में पढ़ेंगे।



चित्र 2.18 d^5 विन्यास हेतु संभावित विनिमय

© NCERT not to be republished

सारणी 2.6 तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

तत्त्व	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
H	1	1																	
He	2	2																	
Li	3	2	1																
Be	4	2	2																
B	5	2	2	1															
C	6	2	2	2															
N	7	2	2	3															
O	8	2	2	4															
F	9	2	2	5															
Ne	10	2	2	6															
Na	11	2	2	6	1														
Mg	12	2	2	6	2														
Al	13	2	2	6	2	1													
Si	14	2	2	6	2	2													
P	15	2	2	6	2	3													
S	16	2	2	6	2	4													
Cl	17	2	2	6	2	5													
Ar	18	2	2	6	2	6													
K	19	2	2	6	2	6		1											
Ca	20	2	2	6	2	6		2											
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2											
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2											
V	23	2	2	6	2	6	3	2											
Cr*	24	2	2	6	2	6	5	1											
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2											
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2											
Co	27	2	2	6	2	6	7	2											
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2											
Cu*	29	2	2	6	2	6	10	1											
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2											
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1										
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2										
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3										
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4										
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5										
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6										
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6			1							
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6			2							
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2							
Nb*	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1							
Mo*	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1							
Tc	43	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2							
Ru*	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1							
Rh*	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1							
Pd*	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
Ag*	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
Cd	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						
Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						
Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						
I	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						

*असामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास वाले तत्व

© NCERT not to be republished

तत्त्व	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
Ba	56	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			
La*	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
Ce*	58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2			
Pr	59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2			
Nd	60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2			
Pm	61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2			
Sm	62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2			
Eu	63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2			
Gd*	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2			
Tb	65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2			
Dy	66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2			
Ho	67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2			
Er	68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2			
Tm	69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2			
Yb	70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2			
Lu	71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2			
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2			
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2			
W	74	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2			
Re	75	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2			
Os	76	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2			
Ir	77	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2			
Pt*	78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1			
Au*	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1			
Hg	80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2			
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
Po	84	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
At	85	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
Rn	86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
Fr	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
Ra	88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
Th	90	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
Pa	91	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
U	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
Np	93	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
Pu	94	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2
Am	95	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2
Cm	96	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
Bk	97	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2
Cf	98	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2
Es	99	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2
Fm	100	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2
Md	101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2
No	102	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2
Lr	103	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
Rf	104	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	2	2
Db	105	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	3	2
Sg	106	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	4	2
Bh	107	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	5	2
Hs	108	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	6	2
Mt	109	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	7	2
Ds	110	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	8	2
Rg**	111	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	1

© NCERT not to be republished

**112 तथा उससे अधिक परमाणु-संख्या वाले तत्त्व ज्ञात हैं, परंतु इनका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास यहां नहीं दिया गया है।

सारांश

परमाणु तत्त्वों के रचनात्मक भाग होते हैं। ये तत्त्व के ऐसे छोटे भाग हैं, जो रासायनिक क्रिया में भाग लेते हैं। प्रथम परमाणु सिद्धांत, जिसे जॉन डॉल्टन ने सन् 1808 में प्रतिपादित किया, के अनुसार परमाणु पदार्थ के ऐसे सबसे छोटे कण होते हैं, जिन्हें और विभाजित नहीं किया जा सकता है। उन्नीसवीं शताब्दी के अंत में प्रयोगों द्वारा यह प्रमाणित हो गया कि परमाणु विभाज्य है तथा वह तीन मूल कणों (इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन) द्वारा बना होता है। इन अव-परमाणविक कणों की खोज के बाद परमाणु की संरचना को स्पष्ट करने के लिए बहुत से परमाणु मॉडल प्रस्तुत किए गए।

सन् 1898 में थॉमसन ने कहा कि परमाणु एक समान धनात्मक विद्युत् आवेश वाला एक गोला होता है, जिस पर इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। वह मॉडल, जिसमें परमाणु का द्रव्यमान पूरे परमाणु पर एक समान वितरित माना गया था, सन् 1909 में रदरफोर्ड के महत्त्वपूर्ण α-कण के प्रकीर्णन प्रयोग द्वारा गलत सिद्ध हुआ। रदरफोर्ड ने यह निष्कर्ष निकाला कि परमाणु के केंद्र में बहुत छोटे आकार का धनावेशित नाभिक होता है और इलेक्ट्रॉन इसके चारों ओर वृत्ताकार कक्षों में गति करते हैं। रदरफोर्ड मॉडल, जो सौरमंडल से मिलता-जुलता था, निश्चित रूप से डाल्टन मॉडल से बेहतर था, परंतु यह परमाणु की स्थिरता की, अर्थात् यह इस बात की व्याख्या नहीं कर पाया कि इलेक्ट्रॉन नाभिक में क्यों नहीं गिर जाते हैं? इसके अलावा यह परमाणु की इलेक्ट्रॉनिक संरचना, अर्थात् नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉनों के वितरण और उनकी ऊर्जा के बारे में कुछ नहीं बता सका। रदरफोर्ड मॉडल की इन कठिनाइयों को सन् 1913 में नील बोर ने हाइड्रोजन परमाणु के अपने मॉडल में दूर किया तथा यह प्रस्तावित किया कि नाभिक के चारों ओर वृत्ताकार कक्षों में इलेक्ट्रॉन गति करता है। केवल कुछ कक्षों का ही अस्तित्व हो सकता है तथा प्रत्येक कक्षा की निश्चित ऊर्जा होती है। बोर ने विभिन्न कक्षों में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा की गणना की और प्रत्येक कक्षा के लिए नाभिक और इलेक्ट्रॉन की दूरी का आकलन किया। हालाँकि बोर मॉडल हाइड्रोजन के स्पेक्ट्रम को संतोषपूर्वक स्पष्ट करता था, लेकिन यह बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों की व्याख्या नहीं कर पाया। इसका कारण बहुत जल्द ही ज्ञात हो गया। बोर मॉडल में इलेक्ट्रॉन को नाभिक के चारों ओर एक निश्चित वृत्ताकार कक्षा में गति करते हुए आवेशित कण के रूप में माना गया था। इसमें उसके तरंग जैसे लक्षणों के बारे में नहीं सोचा गया था। एक कक्षा एक निश्चित पथ होता है और इस पथ को पूरी तरह तभी परिभाषित माना जा सकता है, जब एक ही समय पर इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति और सही वेग ज्ञात हो। हाइज़ेनबर्ग के 'अनिश्चितता सिद्धांत' के अनुसार ऐसा संभव नहीं है। इस प्रकार हाइड्रोजन परमाणु का बोर मॉडल न केवल इलेक्ट्रॉन के दोहरे व्यवहार की उपेक्षा करता है, बल्कि हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत का भी विरोध करता है।

सन् 1926 में इरविन श्रोडिंजर ने एक समीकरण दिया, जिसे 'श्रोडिंजर समीकरण' कहा जाता है। इसके द्वारा त्रिविम में इलेक्ट्रॉन के वितरण और परमाणुओं में अनुमत ऊर्जा स्तरों का वर्णन किया जा सकता है। यह समीकरण न केवल दे ब्रॉग्ली के तरंग-कण वाले दोहरे लक्षण की संकल्पना को ध्यान में रखता है, बल्कि हाइज़ेनबर्ग के 'अनिश्चितता सिद्धांत' के भी संगत है। जब इस समीकरण को हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन के लिए हल किया गया, तो इलेक्ट्रॉन के संभव ऊर्जा-स्तरों और संगत तरंग फलनों (जो गणितीय फलन होते हैं) के बारे में जानकारी प्राप्त हुई। ये क्वांटित ऊर्जा-स्तर और उनके संगत तरंग-फलन जो तीन क्वांटम संख्याओं– मुख्य क्वांटम संख्या n, दिगंशीय क्वांटम संख्या l, और चुंबकीय क्वांटम संख्या m_l के द्वारा पहचाने जाते हैं, श्रोडिंजर समीकरण के हल के परिणामस्वरूप प्राप्त होते हैं। इन तीन क्वांटम संख्याओं के मानों पर प्रतिबंध भी श्रोडिंजर-समीकरण के हल से स्वतः प्राप्त होते हैं। हाइड्रोजन परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल उसके स्पेक्ट्रम के सभी पहलुओं की व्याख्या करता है और उसके अतिरिक्त कुछ ऐसी परिघटनाओं को भी समझाता है, जो बोर मॉडल द्वारा स्पष्ट नहीं हो सकीं।

परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल के अनुसार बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन-वितरण को कई कोशों में बाँटा गया है। ये कोश एक या अधिक उप-कोशों के बने हुए हो सकते हैं तथा इन उप-कोशों में एक या अधिक कक्षक हो सकते हैं, जिनमें इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है। हाइड्रोजन और हाइड्रोजन जैसे निकायों (उदाहरणार्थ– He^+, Li^{2+} आदि) में किसी दिए गए कोश के सभी कक्षकों की समान ऊर्जा होती है, परंतु बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में कक्षकों की ऊर्जा n और l के मानों पर निर्भर है। किसी कक्षक के लिए $(n + l)$ का मान जितना कम होगा उसकी ऊर्जा भी उतनी ही कम होगी। यदि कोई दो कक्षकों का $(n + l)$ मान समान है, तो उस कक्षक की ऊर्जा कम होगी, जिसके लिए n का मान कम है। किसी

परमाणु में ऐसे कई कक्षक संभव होते हैं, तथा उनमें ऊर्जा के बढ़ते क्रम में इलेक्ट्रॉन पाउली के अपवर्जन सिद्धांत (किसी परमाणु में किन्हीं दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वांटम-संख्या का मान समान नहीं हो सकता है) और हुंड के अधिकतम बहुकता नियम (एक उपकोश के कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन तब तक प्रारंभ नहीं होता, जब तक प्रत्येक कक्षक में एक-एक इलेक्ट्रॉन न आ आए) के आधार पर भरे जाते हैं। परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना इन्हीं विचारों पर आधारित है।

अभ्यास

2.1 (i) एक ग्राम भार में इलेक्ट्रॉनों की संख्या का परिकलन कीजिए।

(ii) एक मोल इलेक्ट्रॉनों के द्रव्यमान और आवेश का परिकलन कीजिए।

2.2 (i) मेथेन के एक मोल में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या का परिकलन कीजिए।

(ii) 7 mg ^{14}C में न्यूट्रॉनों की (क) कुल संख्या तथा (ख) कुल द्रव्यमान ज्ञात कीजिए। (न्यूट्रॉन का द्रव्यमान = 1.675×10^{-27} kg मान लीजिए)

(iii) मानक ताप और दाब (STP) पर 34 mg NH_3 में प्रोटॉनों की (क) कुल संख्या और (ख) कुल द्रव्यमान बताइए। दाब और ताप में परिवर्तन से क्या उत्तर परिवर्तित हो जाएगा?

2.3 निम्नलिखित नाभिकों में उपस्थित न्यूट्रॉनों और प्रोटॉनों की संख्या बताइए–

$^{13}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{24}_{12}Mg$, $^{56}_{26}Fe$, $^{88}_{38}Sr$

2.4 नीचे दिए गए परमाणु द्रव्यमान (A) और परमाणु संख्या (Z) वाले परमाणुओं का पूर्ण प्रतीक लिखिए–

(i) Z = 17 , A = 35.

(ii) Z = 92 , A = 233.

(iii) Z = 4 , A = 9.

2.5 सोडियम लैम्प द्वारा उत्सर्जित पीले प्रकाश की तरंग-दैर्घ्य (λ) 580 nm है। इसकी आवृत्ति (ν) और तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) का परिकलन कीजिए।

2.6 प्रत्येक ऐसे फोटॉन की ऊर्जा ज्ञात कीजिए-

(i) जो 3×10^{15} Hz आवृत्ति वाले प्रकाश के संगत हो।

(ii) जिसकी तरंग-दैर्घ्य 0.50 Å हो।

2.7 2.0×10^{-10} s काल वाली प्रकाश तरंग की तरंग-दैर्घ्य, आवृत्ति और तरंग-संख्या की गणना कीजिए।

2.8 ऐसा प्रकाश, जिसकी तरंग-दैर्घ्य 4000 pm हो और जो 1 J ऊर्जा दे, के फोटॉनों की संख्या बताइए।

2.9 यदि 4×10^{-7} m तरंग-दैर्घ्य वाला एक फोटॉन 2.13 eV कार्यफलन वाली धातु की सतह से टकराता है, तो

(i) फोटॉन की ऊर्जा (eV में) (ii) उत्सर्जन की गतिज ऊर्जा और (iii) प्रकाशीय इलेक्ट्रॉन के वेग का परिकलन कीजिए (1 eV= 1.6020×10^{-19} J)।

2.10 सोडियम परमाणु के आयनन के लिए 242 nm तरंग-दैर्घ्य की विद्युत्-चुंबकीय विकिरण पर्याप्त होती है। सोडियम की आयनन ऊर्जा kJ mol^{-1} में ज्ञात कीजिए।

2.11 25 वॉट का एक बल्ब 0.57 μ m तरंग-दैर्घ्य वाले पीले रंग का एकवर्णी प्रकाश उत्पन्न करता है। प्रति सेकंड क्वांटा के उत्सर्जन की दर ज्ञात कीजिए।

2.12 किसी धातु की सतह पर 6800 Å तरंग-दैर्घ्य वाली विकिरण डालने से शून्य वेग वाले इलेक्ट्रॉन उत्सर्जित होते हैं। धातु की देहली आवृत्ति (ν_0) और कार्यफलन (W_0) ज्ञात कीजिए।

© NCERT not to be republished

2.13 जब हाइड्रोजन परमाणु के $n = 4$ ऊर्जा स्तर से $n = 2$ ऊर्जा स्तर में इलेक्ट्रॉन जाता है, तो किस तरंग-दैर्घ्य का प्रकाश उत्सर्जित होगा?

2.14 यदि इलेक्ट्रॉन $n = 5$ कक्षक में उपस्थित हो, तो H परमाणु के आयनन के लिए कितनी ऊर्जा की आवश्यकता होगी? अपने उत्तर की तुलना हाइड्रोजन परमाणु के आयनन एन्थैल्पी से कीजिए। (आयनन एन्थैल्पी $n = 1$ कक्षक से इलेक्ट्रॉन को निकालने के लिए आवश्यक ऊर्जा होती है।)

2.15 जब हाइड्रोजन परमाणु में उत्तेजित इलेक्ट्रॉन $n = 6$ से मूल अवस्था में जाता है, तो प्राप्त उत्सर्जित रेखाओं की अधिकतम संख्या क्या होगी?

2.16 (i) हाइड्रोजन के प्रथम कक्षक से संबंधित ऊर्जा -2.18×10^{-18} J atom^{-1} है। पाँचवें कक्षक से संबंधित ऊर्जा बताइए।

(ii) हाइड्रोजन परमाणु के पाँचवें बोर कक्षक की त्रिज्या की गणना कीजिए।

2.17 हाइड्रोजन परमाणु की बामर श्रेणी में अधिकतम तरंग-दैर्घ्य वाले संक्रमण की तरंग-संख्या की गणना कीजिए।

2.18 हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन को पहली कक्ष से पाँचवीं कक्ष तक ले जाने के लिए आवश्यक ऊर्जा की जूल में गणना कीजिए। जब यह इलेक्ट्रॉन तलस्थ अवस्था में लौटता है, तो किस तरंग-दैर्घ्य का प्रकाश उत्सर्जित होगा? (इलेक्ट्रॉन की तलस्थ अवस्था ऊर्जा -2.18×10^{-11} ergs है)।

2.19 हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा $E_n = (-2.18 \times 10^{-18})/n^2$ J द्वारा दी जाती है। $n = 2$ कक्षा से इलेक्ट्रॉन को पूरी तरह निकालने के लिए आवश्यक ऊर्जा की गणना कीजिए। प्रकाश की सबसे लंबी तरंग-दैर्घ्य (cm में) क्या होगी, जिसका उपयोग इस संक्रमण में किया जा सके।

2.20 2.05×10^7 m s^{-1} वेग से गति कर रहे किसी इलेक्ट्रॉन का तरंग-दैर्घ्य क्या होगा?

2.21 इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान 9.1×10^{-31} kg हैं। यदि इसकी गतिज ऊर्जा 3.0×10^{-25} J हो, तो इसकी तरंग-दैर्घ्य की गणना कीजिए।

2.22 निम्नलिखित में से कौन सम-आयनी स्पीशीज़ हैं, अर्थात् किनमें इलेक्ट्रॉनों की समान संख्या है?
Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, S^{2-}, Ar

2.23 (i) निम्नलिखित आयनों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए –

(क) H^- (ख) Na^+ (ग) O^{2-} (घ) F^-

(ii) उन तत्त्वों की परमाणु-संख्या बताइए, जिनके सबसे बाहरी इलेक्ट्रॉनों को निम्नलिखित रूप में दर्शाया जाता है –

(क) $3s^1$ (ख) $2p^3$ तथा (ग) $3p^5$?

(iii) निम्नलिखित विन्यासों वाले परमाणुओं के नाम बताइए –

(क) [He] $2s^1$ (ख) [Ne] $3s^2\, 3p^3$ (ग) [Ar] $4s^2\, 3d^1$.

2.24 किस निम्नतम n मान द्वारा g कक्षक का अस्तित्व अनुमत होगा?

2.25 एक इलेक्ट्रॉन किसी $3d$ कक्षक में है। इसके लिए n, l और m_l के संभव मान दीजिए।

2.26 किसी तत्त्व के परमाणु में 29 इलेक्ट्रॉन और 35 न्यूट्रॉन हैं। (i) इसमें प्रोटॉनों की संख्या बताइए। (ii) तत्त्व का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास बताइए।

2.27 H_2^+, H_2 और O_2^+ स्पीशीज़ में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बताइए।

2.28 (i) किसी परमाणु कक्षक का $n = 3$ है। उसके लिए l और $2m_l$ के संभव मान क्या होंगे?

(ii) $3d$ कक्षक के इलेक्ट्रॉनों के लिए m_l और l क्वांटम संख्याओं के मान बताइए।

(iii) निम्नलिखित में से कौन से कक्षक संभव हैं –

$1p$, $2s$, $2p$ और $3f$

© NCERT not to be republished

2.29 s,p,d संकेतन द्वारा निम्नलिखित क्वांटम संख्याओं वाले कक्षकों को बताइए –

(क) $n = 1, l = 0$

(ख) $n = 3; l = 1$

(ग) $n = 4; l = 2$

(घ) $n = 4; l = 3$

2.30 कारण देते हुए बताइए कि निम्नलिखित क्वांटम संख्या के कौन से मान संभव नहीं हैं –

(क) $n = 0,\quad l = 0,\quad m_l = 0,\quad m_s = +½$

(ख) $n = 1,\quad l = 0,\quad m_l = 0,\quad m_s = –½$

(ग) $n = 1,\quad l = 1,\quad m_l = 0,\quad m_s = +½$

(घ) $n = 2,\quad l = 1,\quad m_l = 0,\quad m_s = –½$

(ङ) $n = 3,\quad l = 3,\quad m_l = –3,\quad m_s = +½$

(च) $n = 3,\quad l = 1,\quad m_l = 0,\quad m_s = +½$

2.31 किसी परमाणु में निम्नलिखित क्वांटम संख्याओं वाले कितने इलेक्ट्रॉन होंगे?

(क) $n = 4, m_s = –½$ (ख) $n = 3, l = 0$

2.32 यह दर्शाइए कि हाइड्रोजन परमाणु की बोर कक्षा की परिधि उस कक्षा में गतिमान इलेक्ट्रॉन की दे-ब्राग्ली तरंग-दैर्घ्य का पूर्ण गुणक होती है।

2.33 He^+ स्पेक्ट्रम के $n = 4$ से $n = 2$ बामर संक्रमण से प्राप्त तरंग-दैर्घ्य के बराबर वाला संक्रमण हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में क्या होगा?

2.34 $He^+(g) \rightarrow He^{2+}(g) + e^-$ प्रक्रिया के लिए आवश्यक ऊर्जा की गणना कीजिए। हाइड्रोजन परमाणु की तलस्थ अवस्था में आयनन ऊर्जा 2.18×10^{-18} J $atom^{-1}$ है।

2.35 यदि कार्बन परमाणु का व्यास 0.15 nm है, तो उन कार्बन परमाणुओं की संख्या की गणना कीजिए, जिन्हें 20 cm स्केल की लंबाई में एक-एक करके व्यवस्थित किया जा सकता है।

2.36 कार्बन के 2×10^8 परमाणु एक कतार में व्यवस्थित हैं। यदि इस व्यवस्था की लंबाई 2.4 cm है, तो कार्बन परमाणु के व्यास की गणना कीजिए।

2.37 ज़िंक परमाणु का व्यास 2.6 Å है – (क) ज़िंक परमाणु की त्रिज्या pm में तथा (ख) 1.6 cm की लंबाई में कतार में लगातार उपस्थित परमाणुओं की संख्या की गणना कीजिए।

2.38 किसी कण का स्थिर विद्युत् आवेश 2.5×10^{-16}C है। इसमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या की गणना कीजिए।

2.39 मिलिकन के प्रयोग में तेल की बूँद पर चमकती X-किरणों द्वारा प्राप्त स्थैतिक विद्युत्-आवेश प्राप्त किया जाता है। तेल की बूँद पर यदि स्थैतिक विद्युत् आवेश -1.282×10^{-18}C है, तो इसमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या की गणना कीजिए।

2.40 रदरफ़ोर्ड के प्रयोग में सोने, प्लैटिनम आदि भारी परमाणुओं की पतली पत्ती को α कणों द्वारा बमबारी की जाती है। यदि ऐलुमिनियम आदि जैसे हल्के परमाणु की पतली पन्नी ली जाए, तो उपरोक्त परिणामों में क्या अंतर होगा?

2.41 ${}^{79}_{35}Br$ तथा ${}^{79}Br$ प्रतीक मान्य है, जबकि ${}^{35}_{79}Br$ तथा ${}^{35}Br$ मान्य नहीं है। संक्षेप में कारण बताइए।

2.42 एक 81 द्रव्यमान संख्या वाले तत्त्व में प्रोटॉनों की तुलना में 31.7% न्यूट्रॉन अधिक है। इसका परमाणु प्रतीक लिखिए।

2.43 37 द्रव्यमान संख्या वाले एक आयन पर ऋणावेश की एक इकाई है। यदि आयन में इलेक्ट्रॉन की तुलना में न्यूट्रॉन 11.1% अधिक है, तो आयन का प्रतीक लिखिए।

© NCERT not to be republished

2.44 56 द्रव्यमान संख्या वाले एक आयन पर धनावेश की 3 इकाई हैं, और इसमें इलेक्ट्रॉन की तुलना में 30.4% न्यूट्रॉन अधिक हैं। इस आयन का प्रतीक लिखिए।

2.45 निम्नलिखित विकिरणों के प्रकारों को आवृत्ति के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए –

(क) माइक्रोवेव ओवन (oven) से विकिरण

(ख) यातायात-संकेत से त्रणमणि (amber) प्रकाश

(ग) एफ.एम. रेडियो से प्राप्त विकिरण

(ध) बाहरी दिक् से कौसमिक किरणें

(च) X-किरणें

2.46 नाइट्रोजन लेज़र 337.1 nm की तरंग-दैर्घ्य पर एक विकिरण उत्पन्न करती है। यदि उत्सर्जित फोटॉनों की संख्या 5.6×10^{24} हो, तो इस लेज़र की क्षमता की गणना कीजिए।

2.47 निऑन गैस को सामान्यत: संकेत बोर्डों में प्रयुक्त किया जाता है। यदि यह 616 nm पर प्रबलता से विकिरण-उत्सर्जन करती है, तो

(क) उत्सर्जन की आवृत्ति (ख) 30 सेकंड में इस विकिरण द्वारा तय की गई दूरी (ग) क्वांटम की ऊर्जा तथा (घ) उपस्थित क्वांटम की संख्या की गणना कीजिए (यदि यह 2J की ऊर्जा उत्पन्न करती है)।

2.48 खगोलीय प्रेक्षणों में दूरस्थ तारों से मिलने वाले संकेत बहुत कमज़ोर होते हैं। यदि फोटॉन संसूचक 600 nm के विकिरण से कुल 3.15×10^{-18}J प्राप्त करता है, तो संसूचक द्वारा प्राप्त फोटॉनों की संख्या की गणना कीजिए।

2.49 उत्तेजित अवस्थाओं में अणुओं के जीवनकाल का माप प्राय: लगभग नेनो सेकंड परास वाले विकिरण स्रोत का उपयोग करके किया जाता है। यदि विकिरण स्रोत का काल 2ns और स्पंदित विकिरण स्रोत के दौरान उत्सर्जित फोटॉनों की संख्या 2.5×10^{15} है, तो स्रोत की ऊर्जा की गणना कीजिए।

2.50 सबसे लंबी द्विगुणित तरंग-दैर्घ्य जिंक अवशोषण संक्रमण 589 और 589.6nm पर देखा जाता है। प्रत्येक संक्रमण की आवृत्ति और दो उत्तेजित अवस्थाओं के बीच ऊर्जा के अंतर की गणना कीजिए।

2.51 सीज़ियम परमाणु का कार्यफलन 1.9 eV है, तो

(क) उत्सर्जित विकिरण की देहली तरंग-दैर्घ्य (ख) देहली आवृत्ति की गणना कीजिए। यदि सीज़ियम तत्त्व को 500nm की तरंग-दैर्घ्य के साथ विकीर्णित किया जाए, तो निकले हुए फोटोइलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा और वेग की गणना कीजिए।

2.52 जब सोडियम धातु को विभिन्न तरंग-दैर्घ्यों के साथ विकीर्णित किया जाता है, तो निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होते हैं –

λ (nm)	500	450	400
$v \times 10^{-5}$ (cm s^{-1})	2.55	4.35	5.35

देहली तरंग-दैर्घ्य प्लांक स्थिरांक की गणना कीजिए।

2.53 प्रकाश विद्युत् प्रभाव प्रयोग में सिल्वर धातु से फोटोइलेक्ट्रॉन का उत्सर्जन 0.35V की वोल्टता द्वारा रोका जा सकता है। जब 256.7 nm के विकिरण का उपयोग किया जाता है, तो सिल्वर धातु के लिए कार्यफलन की गणना कीजिए।

2.54 यदि 150pm तरंग-दैर्घ्य का फोटॉन एक परमाणु से टकराता है और इसके अंदर बँधा हुआ इलेक्ट्रॉन $1.5 \times 10^7 ms^{-1}$ वेग से बाहर निकलता है तो उस ऊर्जा की गणना कीजिए, जिससे यह नाभिक से बँधा हुआ है।

2.55 पाशन श्रेणी का उत्सर्जन संक्रमण n कक्ष से आरंभ होता है। कक्ष $n = 3$ में खत्म होता है तथा इसे $\upsilon = 3.29 \times 10^{15}$ (Hz) [$1/3^2 - 1/n^2$] से दर्शाया जा सकता है। यदि संक्रमण 1285 nm पर प्रेक्षित होता है, तो n के मान की गणना कीजिए तथा स्पेक्ट्रम का क्षेत्र बताइए।

2.56 उस उत्सर्जन संक्रमण के तरंग-दैर्घ्य की गणना कीजिए, जो 1.3225 nm त्रिज्या वाले कक्ष से आरंभ और 211.6 pm पर समाप्त होता है। इस संक्रमण की श्रेणी का नाम और स्पेक्ट्रम का क्षेत्र भी बताइए।

© NCERT not to be republished

2.57 दे ब्राग्ली द्वारा प्रतिपादित द्रव्य के दोहरे व्यवहार से इलेक्ट्रॉन सूक्ष्मदर्शी की खोज हुई, जिसे जैव अणुओं और अन्य प्रकार के पदार्थों की अति आवर्धित प्रतिबिंब के लिए उपयोग में लाया जाता है। इस सूक्ष्मदर्शी में यदि इलेक्ट्रॉन का वेग $1.6 \times 10^6\ ms^{-1}$ है, तो इस इलेक्ट्रॉन से संबंधित दे ब्राग्ली तरंग-दैर्घ्य की गणना कीजिए।

2.58 इलेक्ट्रॉन विवर्तन के समान न्यूट्रॉन विवर्तन सूक्ष्मदर्शी को अणुओं की संरचना के निर्धारण में प्रयुक्त किया जाता है। यदि यहाँ 800pm की तरंग-दैर्घ्य ली जाए, तो न्यूट्रॉन से संबंधित अभिलाक्षणिक वेग की गणना कीजिए।

2.59 यदि बोर के प्रथम कक्ष में इलेक्ट्रॉन का वेग $2.9 \times 10^6 ms^{-1}$ है, तो इससे संबंधित दे ब्रॉग्ली तरंग-दैर्घ्य की गणना कीजिए।

2.60 एक प्रोटॉन, जो 1000 V के विभवांतर में गति कर रहा है, से संबंधित वेग $4.37 \times 10^5\ ms^{-1}$ है। यदि 0.1 kg द्रव्यमान की हॉकी की गेंद इस वेग से गतिमान है, तो इससे संबंधित तरंग-दैर्घ्य की गणना कीजिए।

2.61 यदि एक इलेक्ट्रॉन की स्थिति को ± 0.002nm की शुद्धता से मापी जाती है, तो इलेक्ट्रॉन के संवेग में अनिश्चितता की गणना कीजिए। यदि इलेक्ट्रॉन का संवेग $h/4\pi_m \times 0.05$ nm है, तो क्या इस मान को निकालने में कोई कठिनाई होगी?

2.62 छः इलेक्ट्रॉन की क्वांटम संख्या नीचे दी गई है। इन्हें ऊर्जा के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए। क्या इनमें से किसी की ऊर्जा समान है?

1. $n = 4,\ l = 2,\ m_l = -2\ ,\ m_s = -1/2$
2. $n = 3,\ l = 2,\ m_l = 1\ ,\ m_s = +1/2$
3. $n = 4,\ l = 1,\ m_l = 0\ ,\ m_s = +1/2$
4. $n = 3,\ l = 2,\ m_l = -2\ ,\ m_s = -1/2$
5. $n = 3,\ l = 1,\ m_l = -1\ ,\ m_s = +1/2$
6. $n = 4,\ l = 1,\ m_l = 0\ ,\ m_s = +1/2$

2.63 ब्रोमीन परमाणु में 35 इलेक्ट्रॉन होते हैं। इसके $2p$ कक्षक में छः इलेक्ट्रॉन, $3p$ कक्षक में छः इलेक्ट्रॉन तथा $4p$ कक्षक में पाँच इलेक्ट्रॉन होते हैं। इनमें से कौन सा इलेक्ट्रॉन न्यूनतम प्रभावी नाभिकीय आवेश अनुभव करता है?

2.64 निम्नलिखित में से कौन सा कक्षक उच्चप्रभावी नाभिकीय आवेश अनुभव करेगा?
(i) $2s$ और $3s$, (ii) $4d$ और $4f$ तथा (iii) $3d$ और $3p$.

2.65 Al तथा Si में $3p$ कक्षक में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं। कौन सा इलेक्ट्रॉन नाभिक से अधिक प्रभावी नाभिकीय आवेश अनुभव करेगा?

2.66 इन अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बताइए (क) P (ख) Si (ग) Cr (घ) Fe (ङ) Kr

2.67 (क) $n = 4$ से संबंधित कितने उपकोश हैं?
(ख) उस उपकोश में कितने इलेक्ट्रॉन उपस्थित होंगे, जिसके लिए $m_s = -\frac{1}{2}$ एवं $n = 4$ हैं।

© NCERT not to be republished

11084CH03

एकक 3

तत्त्वों का वर्गीकरण एवं गुणधर्मों में आवर्तिता

CLASSIFICATION OF ELEMENTS AND PERIODICITY IN PROPERTIES

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- जीवन के विभिन्न क्षेत्रों में रसायन विज्ञान के महत्त्व को समझ सकेंगे;
- तत्त्वों के गुणधर्मों के आधार पर उनके वर्गीकरण की संकल्पना द्वारा आवर्त सारणी के विकास से अवगत हो सकेंगे;
- आवर्त-नियम को समझ सकेंगे;
- आवर्ती वर्गीकरण के लिए परमाणु-संख्या तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार की सार्थकता को समझ सकेंगे;
- 100 से अधिक परमाणु-क्रमांकवाले तत्त्वों के लिए IUPAC नाम लिख सकेंगे;
- तत्त्वों को s, p, d एवं f ब्लॉक में वर्गीकृत कर सकेंगे और उनके मुख्य अभिलक्षणों को बता सकेंगे;
- तत्त्वों के भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्मों में आवर्ती लक्षणों को पहचान सकेंगे;
- तत्त्वों की अभिक्रियाशीलता की तुलना कर सकेंगे और उन्हें उनकी प्रकृति में उपस्थिति से संबद्ध कर सकेंगे;
- आयनन एंथैल्पी एवं धात्विक लक्षणों के बीच संबंध बता सकेंगे;
- परमाणु से संबंधित कुछ महत्त्वपूर्ण गुणधर्मों, जैसे – आयनिक, परमाणु त्रिज्या आयनन एंथैल्पी, इलेक्ट्रॉन, लब्धि एंथैल्पी, विद्युत् ऋणात्मकता और संयोजकता से संबंधित विचारों को व्यक्त करने के लिए सही वैज्ञानिक शब्दावली का उपयोग कर सकेंगे।

"आवर्त सारणी प्रमाणित तौर पर रसायन शास्त्र का अत्यंत महत्त्वपूर्ण विचार है। प्रतिदिन विद्यार्थी को इससे सहायता मिलती है, खोजकर्त्ताओं को नई दिशा मिलती है और व्यवस्थित रूप में संपूर्ण रसायन शास्त्र का संक्षिप्त वर्णन मिलता है। यह इस बात का एक अद्भुत उदाहरण है कि रासायनिक तत्व अव्यवस्थित समूह में बिखरी हुई इकाई नहीं होते, अपितु वे व्यवस्थित समूहों में समानता प्रदर्शित करते हैं। जो लोग यह जानना चाहते हैं कि दुनिया छोटे-छोटे अंशों से कैसे बनी, उनके लिए आवर्त सारणी बहुत उपयोगी है।"

ग्लेन टी सीबर्ग

इस एकक में हम वर्तमान आवर्त सारणी का ऐतिहासिक विकास एवं आधुनिक आवर्त-नियम का अध्ययन करेंगे। तत्त्वों का वर्गीकरण परमाणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का परिणाम है। अंत में हम तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों की आवर्ती प्रवृत्ति पर विचार करेंगे।

3.1 तत्त्वों का वर्गीकरण क्यों आवश्यक है?

अब तक हम यह जान चुके हैं कि तत्त्व सभी प्रकार के पदार्थों की मूल इकाई होते हैं। सन् 1800 में केवल 31 तत्त्व ज्ञात थे। सन् 1865 तक 63 तत्त्वों की जानकारी हो गई थी। आजकल हमें 114 तत्त्वों के बारे में पता है। इनमें से हाल में खोजे गए तत्त्व मानव-निर्मित हैं। वैसे, अभी भी नए तत्त्वों की कृत्रिम रचना के प्रयास जारी हैं। इतने सारे तत्त्वों और उनके असंख्य यौगिकों के रसायन का अध्ययन अलग-अलग कर पाना बहुत कठिन है। इस कठिनाई को दूर करने के लिए वैज्ञानिकों ने तत्त्वों का वर्गीकरण करके इस अध्ययन को संगठित किया और आसान बनाया। इतना ही नहीं, इस संक्षिप्त तरीके से सभी तत्त्वों से संबंधित रासायनिक तथ्यों का अध्ययन तर्कसंगत रूप से तो कर ही सकेंगे, भविष्य में खोजे जाने वाले अन्य तत्त्वों के अध्ययन में भी मदद मिलेगी।

3.2 आवर्त सारणी की उत्पत्ति

तत्त्वों का वर्गीकरण समूहों में और आवर्तिता नियम एवं आवर्त सारणी का विकास वैज्ञानिकों द्वारा अनेक अवलोकनों तथा प्रयोगों का परिणाम है। सर्वप्रथम

© NCERT not to be republished

सारणी 3.1 डॉबेराइनर के त्रिक

तत्त्व	परमाणु-भार	तत्त्व	परमाणु-भार	तत्त्व	परमाणु-भार
Li	7	Ca	40	Cl	35.5
Na	23	Sr	88	Br	80
K	39	Ba	137	I	127

जर्मन रसायनज्ञ जॉन डॉबेराइनर ने सन् 1800 के प्रारंभिक दशकों में इस बात की ओर संकेत किया कि तत्त्वों के गुणधर्मो में निश्चित प्रवृत्ति होती है। सन् 1829 में उन्होंने समान भौतिक एवं रासायनिक गुणों वाले तीन तत्त्वों के समूहों (त्रिकों) की तरफ ध्यान आकर्षित कराया। उन्होंने यह भी पाया कि प्रत्येक त्रिक में बीच वाले तत्त्व का परमाणु-भार शेष दोनों तत्त्वों के परमाणु भार के औसत मान के लगभग बराबर था (सारणी 3.1 को देखें)। साथ ही, मध्य वाले तत्त्व के गुणधर्म शेष दोनों तत्त्वों के गुणधर्मों के मध्य पाए गए।

डॉबेराइनर का 'त्रिक का नियम' कुछ ही तत्त्वों के लिए सही पाया गया। इसलिए इसे महज एक संयोग समझकर इसका विचार छोड़ दिया गया। इसके पश्चात् फ्रांसिसी भूगर्भशास्त्री ए.ई.बी. डी चैनकोरटोइस (A.E.B. de Chancourtois) ने सन् 1862 में तत्त्वों का वर्गीकरण करने का प्रयास किया। उन्होंने तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए परमाणु-भार के क्रम में व्यवस्थित किया और तत्त्वों की वृत्ताकार सारणी बनाई, जिसमें तत्त्वों के गुणधर्मों में आवर्ती पुनरावृत्ति को दर्शाया गया। यह भी अधिक ध्यान आकृष्ट नहीं कर सका। अंग्रेज़ रसायनज्ञ जॉन एलेक्जेंडर न्यूलैंड ने सन् 1865 में **अष्टक नियम** (Law of octaves) को विकसित किया। उन्होंने तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए परमाणु-भार के क्रम में व्यवस्थित किया तथा पाया कि किसी भी तत्त्व से प्रारंभ करने पर आठवें तत्त्व के गुण प्रथम तत्त्व के समान थे (सारणी 3.2 देखें)। यह संबंध उसी प्रकार का था, जैसा आठवें सांगीतिक स्वर (eight musical note) का संबंध प्रथम सांगीतिक स्वर के साथ होता है। न्यूलैंड का अष्टक नियम सिर्फ Ca तक के तत्त्वों तक सही प्रतीत हुआ, हालाँकि उस समय इस धारणा को व्यापक मान्यता नहीं मिली, परंतु बाद में रॉयल सोसायटी (लंदन) द्वारा सन् 1887 में न्यूलैंड को डेवी पदक द्वारा पुरस्कृत कर उनके काम को मान्यता दी गई।

रूसी रसायनज्ञ दमित्री मेंडलीव (1834-1907) तथा जर्मन रसायनज्ञ लोथर मेयर (1830-1895) के सतत् प्रयासों के फलस्वरूप आवर्त-सारणी के विकास में सफलता प्राप्त हुई। स्वतंत्र रूप से कार्य करते हुए दोनों रसायनज्ञों ने सन् 1869 में प्रस्तावित किया कि जब तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए परमाणु-भारों के क्रम में व्यवस्थित किया जाता है, तब नियमित अंतराल के पश्चात् उनके भौतिक तथा रासायनिक गुणों में समानता पाई जाती है। लोथर मेयर ने भौतिक गुणों (जैसे- परमाण्वीय आयतन, गलनांक एवं क्वथनांक और परमाणु-भार के मध्य वक्र आलेखित (curve plotting) किया, जो एक निश्चित समुच्चय वाले तत्त्वों में समानता दर्शाता था। सन् 1868 तक लोथर मेयर ने तत्त्वों की एक सारणी का विकास कर लिया, जो आधुनिक आवर्त-सारणी से काफी मिलती-जुलती थी, लेकिन उसके काम का विवरण दमित्री मेंडलीव के काम के विवरण से पहले प्रकाशित नहीं हो पाया। आधुनिक आवर्त सारणी के विकास में योगदान का श्रेय दमित्री मेंडेलीव को दिया गया है।

हालाँकि आवर्ती संबंधों के अध्ययन का आरंभ डॉबेराइनर ने किया था, किंतु मेंडलीव ने आवर्त नियम को पहली बार प्रकाशित किया। यह नियम इस प्रकार है –

सारणी 3.2 न्यूलैंड के अष्टक

तत्त्व	Li	Be	B	C	N	O	F
परमाणु-भार	7	9	11	12	14	16	19
तत्त्व	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
परमाणु-भार	23	24	27	29	31	32	35.5
तत्त्व	K	Ca					
परमाणु-भार	39	40					

© NCERT not to be republished

"तत्त्वों के गुणधर्म उनके परमाणु भारों के आवर्ती फलन होते हैं।"

मेंडलीव ने तत्त्वों को क्षैतिज पंक्तियों एवं ऊर्ध्वाधार स्तंभों में उनके बढ़ते हुए परमाणु-भार के अनुसार सारणी में इस तरह क्रम में रखा कि समान गुणधर्मों वाले तत्त्व एक ही ऊर्ध्वाधर-स्तंभ या समूहों में स्थान पाएँ। मेंडलीव द्वारा तत्त्वों का वर्गीकरण निश्चित तौर पर लोथर मेयर के वर्गीकरण से अधिक विस्तृत था। मेंडलीव ने आवर्तिता के महत्त्व को पूर्ण रूप से समझा और तत्त्वों के वर्गीकरण के लिए अधिक विस्तृत भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्मों को आधार माना। विशेष रूप से मेंडलीव ने तत्त्वों द्वारा प्राप्त यौगिकों के मूलानुपाती सूत्रों (empirical formula) तथा उनके गुणधर्मों की समानता को आधार माना। वह यह जानते थे कि यदि परमाणु-भार के क्रम का पूर्णत: पालन किया जाता, तो कुछ तत्त्व उनके द्वारा दिए गए क्रम में आवर्त-सारणी में नहीं रखे जा सकते थे। उन्होंने समान रासायनिक गुण दर्शाने वाले तत्त्वों को आवर्त-सारणी में उचित स्थान देने के लिए उनके परमाणु-भारों के क्रम की उपेक्षा की। उदाहरण के तौर पर– आयोडीन, जिसका परमाणु भार समूह VI के तत्त्व 'टैलूरियम' से कम था, को समूह VII में फ्लुओरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन आदि के साथ गुणधर्मों में समानता के आधार पर रखा गया (चित्र 3.1)। उन्होंने समान गुणधर्मों वाले तत्त्वों को एक समूह में रखने की प्राथमिकता को आधार मानते हुए यह प्रस्तावित किया कि कुछ तत्त्व (जो खोजे नहीं गए थे) के लिए सारणी में कुछ रिक्त स्थान छोड़ दिए गए। उदाहरण के लिए– जब मेंडलीव की आवर्त-सारणी प्रकाशित हुई, तब गैलियम (Gallium) तथा जर्मेनियम (Germanium) तत्त्वों की खोज नहीं हुई थी। उन्होंने ऐलुमिनियम और सिलिकॉन के नीचे एक-एक रिक्त स्थान छोड़ा और इन तत्त्वों का नाम क्रमश: एका-ऐलुमीनियम (Eka-Aluminium) तथा एका-सिलिकॉन (Eka-Silicon) रखा। मेंडेलीव ने न केवल गैलियम और जर्मेनियम तत्त्वों के होने की प्रागुक्ति की, बल्कि इन तत्त्वों के कुछ भौतिक गुणधर्मों का ब्यौरा भी दिया। बाद में खोजे गए इन तत्त्वों के प्रागुक्त गुणधर्मों तथा प्रायोगिक गुणधर्मों को सारणी 3.3 में सूचीबद्ध किया गया है। मेंडलीव की मात्रात्मक प्रागुक्तियों और कालांतर में उनकी सफलता के कारण उन्हें और उनकी आवर्त सारणी को काफी प्रसिद्धि मिली। मेंडलीव की सन् 1905 में प्रकाशित आवर्त सारणी को चित्र 3.1 में दर्शाया गया है।

3.3 आधुनिक आवर्त-नियम तथा आवर्त सारणी का वर्तमान स्वरूप

यहाँ यह बात ध्यान देने योग्य है कि जब मेंडलीव ने आवर्त सारणी का विकास किया, तब रसायनज्ञों को परमाणु की आंतरिक संरचना का ज्ञान नहीं था। बीसवीं शताब्दी के आरंभ में अवपरमाणुक कणों का विकास हुआ। सन् 1913 में अंग्रेज़ भौतिकी वैज्ञानिक हेनरी मोज़ले ने तत्त्वों के अभिलाक्षणिक X- किरण स्पेक्ट्रमों में नियमितता पाई और देखा कि $\sqrt{\nu}$ (जहाँ ν X-किरण की आवृत्ति है) और परमाणु-क्रमांक (Z) के मध्य वक्र आलेखित करने पर एक सरल रेखा प्राप्त होती है, परंतु परमाणु द्रव्यमान तथा $\sqrt{\nu}$ के आलेख में सरल रेखा प्राप्त नहीं होती। अत: मोजले ने दर्शाया कि परमाणु-द्रव्यमान की तुलना में किसी तत्त्व का परमाणु-क्रमांक उस तत्त्व के गुणों को दर्शाने में अधिक सक्षम है। इसी के अनुसार मेंडलीव के

सारणी 3.3 मेंडलीव द्वारा एका-ऐलुमीनियम (गैलियम) तथा एका-सिलिकान (जर्मेनियम) तत्त्वों की प्रागुक्ति

गुण	एका ऐलुमिनियम (भविष्यसूचक तत्त्व)	गैलियम (खोजा गया तत्त्व)	एका सिलिकॉन (भविष्यसूचक तत्त्व)	जर्मेनियम (खोजा गया तत्त्व)
परमाणु-भार	68	70	72	72.6
घनत्त्व / (g/cm^3)	5.9	5.94	5.5	5.36
गलनांक /K	निम्न	302.93	उच्च	1231
ऑक्साइड का सूत्र	E_2O_3	Ga_2O_3	EO_2	GeO_2
क्लोराइड का सूत्र	ECl_3	$GaCl_3$	ECl_4	$GeCl_4$

समूहों तथा श्रेणियों में तत्त्वों की आवर्तिता

SERIES	GROUPS OF ELEMENTS								
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	-	Hydrogen H 1.008	-	-					
2	Helium He 4.0	Lithium Li 7.03	Beryllium Be 9.1	Boron B 11.0	Carbon C 12.0	Nitrogen N 14.04	Oxygen O 16.00	Fluorine F 19.0	
3	Neon Ne 19.9	Sodium Na 23.5	Magnesium Mg 24.3	Aluminium Al 27.0	Silicon Si 28.4	Phosphorus P 31.0	Sulphur S 32.06	Chlorine Cl 35.45	
4	Argon Ar 38	Potassium K 39.1	Calcium Ca 40.1	Scandium Sc 44.1	Titanium Ti 48.1	Vanadium V 51.4	Chromium Cr 52.1	Manganese Mn 55.0	Iron Fe 55.9 Cobalt Co 59 Nickel Ni 59 (Cu)
5		Copper Cu 63.6	Zinc Zn 65.4	Gallium Ga 70.0	Germanium Ge 72.3	Arsenic As 75	Selenium Se 79	Bromine Br 79.95	
6	Krypton Kr 81.8	Rubidium Rb 85.4	Strontium Sr 87.6	Yttrium Y 89.0	Zirconium Zr 90.6	Niobium Nb 94.0	Molybdenum Mo 96.0	-	Ruthenium Ru 101.7 Rhodium Rh 103.0 Palladium Pd 106.5 (Ag)
7		Silver Ag 107.9	Cadmium Cd 112.4	Indium In 114.0	Tin Sn 119.0	Antimony Sb 120.0	Tellurium Te 127.6	Iodine I 126.9	
8	Xenon Xe 128	Caesium Cs 132.9	Barium Ba 137.4	Lanthanum La 139	Cerium Ce 140	-	-	-	
9		-	-	-	-	-	-	-	
10	-	-	-	Ytterbium Yb 173	-	Tantalum Ta 183	Tungsten W 184	-	Osmium Os 191 Iridium Ir 193 Platinum Pt 194.9 (Au)
11		Gold Au 197.2	Mercury Hg 200.0	Thallium Tl 204.1	Lead Pb 206.9	Bismuth Bi 208	-	-	
12	-	-	Radium Ra 224	-	Thorium Th 232	-	Uranium U 239		
					HIGHER SALINE OXIDES				
	R	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
					HIGHER GASEOUS HYDROGEN COMPOUNDS				
					RH_4	RH_3	RH_2	RH	

चित्र 3.1: मेंडलीव द्वारा प्रकाशित आवर्त सारणी

© NCERT not to be republished

आवर्त नियम का संशोधन किया गया। इसे **आधुनिक आवर्त नियम** कहते हैं। यह इस प्रकार है –

'तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुणधर्म उनके परमाणु-क्रमांकों के आवर्ती फलन होते हैं।' (The physical and chemical properties of the elements are periodic functions of their atomic numbers.)

आवर्त नियम के द्वारा प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले 94 तत्त्वों में उल्लेखनीय समानताएँ मिलीं। ऐक्टीनियम और प्रोटोक्टीनियम की भाँति नेप्ट्यूनियम और प्लूटोनियम भी यूरेनियम के अयस्क पिच ब्लैंड में पाए गए। इससे अकार्बनिक रसायन शास्त्र में प्रोत्साहन मिला और कृत्रिम अल्पायु वाले तत्त्वों की खोज हुई।

आप पहले पढ़ चुके हैं कि किसी तत्त्व का परमाणु क्रमांक उस तत्त्व के नाभिकीय आवेश (प्रोटॉनों की संख्या) या उदासीन परमाणु में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर होता है। इसके पश्चात् क्वांटम संख्याओं की सार्थकता और इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों की आवर्तिता को समझना सरल हो जाता है। अब यह स्वीकार कर लिया गया है कि आवर्त नियम तत्त्वों तथा उनके यौगिकों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों का फलन है, जो तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास पर आधारित है।

समय-समय पर आवर्त-सारणी के विभिन्न रूप प्रस्तुत किए गए हैं। कुछ रूप तत्त्वों की रासायनिक अभिक्रियाओं तथा संयोजकता पर बल देते हैं, जबकि कुछ अन्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास पर। इसका आधुनिक स्वरूप (जिसे **आवर्त सारणी का दीर्घ स्वरूप** कहते हैं) बहुत सरल तथा अत्यंत उपयोगी है और इसे चित्र 3.2 में दर्शाया गया है। क्षैतिज पंक्तियों (जिन्हें मेंडलीव ने 'श्रेणी' कहा है) को **आवर्त** (periods) कहा जाता है और ऊर्ध्वाधर स्तंभों को **वर्ग** (group) कहते हैं। समान बाह्य इलेक्ट्रॉन विन्यास वाले तत्त्वों को ऊर्ध्वाधर स्तंभों में रखा जाता है, जिन्हें 'वर्ग' या 'परिवार' कहा जाता है। IUPAC के अनुमोदन के अनुसार, वर्गों को पुरानी पद्धति IA...VIIA, VIII, IB...VII B, के स्थान पर उन्हें 1 से 18 तक की संख्याओं में अंकित करके निरूपित किया गया है।

आवर्त-सारणी में कुल सात आवर्त हैं। आवर्त-संख्या आवर्त में तत्त्व की अधिकतम मुख्य क्वांटम संख्या (n) को दर्शाती है। प्रथम आवर्त में 2 तत्त्व उपस्थित हैं। इसके बाद के आवर्तों में क्रमशः 8, 8, 18, 18 और 32 तत्त्व हैं। सातवाँ आवर्त अपूर्ण आवर्त है। सैद्धांतिक रूप से छठवें आवर्त की तरह इसमें तत्त्वों की अधिकतम संख्या क्वांटम संख्याओं के आधार पर 32 ही होगी। इस रूप में आवर्त-सारणी के छठवें एवं सातवें आवर्त के क्रमशः लेन्थेनाइड और ऐक्टिनाइड के 14-14 तत्त्व नीचे अलग से दर्शाए जाते रहे हैं।*

3.4 100 से अधिक परमाणु-क्रमांक वाले तत्त्वों का नामकरण

पूर्व में परंपरागत रूप से नए तत्त्वों का नामकरण उन तत्त्वों के शोधकर्ताओं के नाम पर कर दिया जाता था तथा प्रस्तावित नाम का समर्थन आई.यू.पी.ए.सी. (International Union of Pure and Applied Chemistry) द्वारा कर दिया जाता था। परंतु हाल ही में इस मुद्दे पर विवाद हो गया। उच्च परमाणु-क्रमांक वाले नए तत्त्व इतने अस्थिर होते हैं कि उनकी केवल सूक्ष्म मात्रा (और कभी-कभी तो केवल कुछ परमाणु मात्र ही) प्राप्त होती हैं। इन तत्त्वों के संश्लेषण और विशेष गुणों के अध्ययन के लिए महँगे तथा आधुनिक उपकरणों और प्रयोगशाला की आवश्यकता होती है। विश्व की कुछ ही प्रयोगशालाओं में स्पर्धा की भावना से ऐसा काम होता है। कभी-कभी वैज्ञानिक बिना विश्वसनीय आँकड़े इकट्ठे किए, नए तत्त्वों की खोज का दावा करने के लिए लालायित हो जाते हैं। उदाहरण के तौर पर– अमेरिकी और रूसी, दोनों ही देशों के वैज्ञानिकों ने 104 परमाणु-क्रमांक वाले तत्त्व की खोज का दावा किया। अमेरिकी वैज्ञानिक ने इसे 'रदरफोर्डियम' (Rutherfordium) तथा रूसी वैज्ञानिकों ने इसे 'कुरशाटोवियम' (Kurchatovium) नाम दिया। इस तरह की कठिनाई को दूर करने के लिए IUPAC ने सुझाव दिया कि जब तक तत्त्व की खोज सिद्ध न हो जाए और नाम का समर्थन न हो जाए, तब तक शून्य एवं 1 से 9 तक संख्याओं के लिए संख्यात्मक मूल (numerical root) का प्रयोग करते हुए इनके नामों को परमाणु क्रमांकों के आधार पर सीधे दिया जाए। इसे सारणी 3.4 में दिया गया है।

** ग्लेन टी सीबर्ग के कार्य की शुरुआत बीसवीं शताब्दी के लगभग मध्य (सन् 1940) में प्लूटोनिया की खोज से हुई। इसके बाद यूरेनियम के बाद वाले (94 से लेकर 102 तक) तत्त्वों में आवर्त-सारणी में बदलाव आया और ऐक्टिनाइड को लैन्थेनाइड के नीचे रखा गया। सन् 1951 में सीबर्ग को रसायन शास्त्र का नोबेल पुरस्कार उनके काम के लिए दिया गया। उन्हें आदर देने के लिए तत्त्व-संख्या 106 का नाम 'सीबर्गियम' (Sg) रखा गया।*

© NCERT not to be republished

Representative elements (GROUP NUMBER 1, 2) — *d*-Transition elements (GROUP NUMBER 3–12) — Representative elements (GROUP NUMBER 13–17) — Noble gases (18, 0)

1
H
$1s^1$

PERIOD NUMBER	1 I A	2 II A	3 III A	4 IV A	5 V A	6 VI A	7 VII A	8 ←	9 VIII	10 →	11 I B	12 II B	13 III B	14 IV B	15 V B	16 VI B	17 VII B	18 0
1																		2 He $1s^2$
2	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$											5 B $2s^22p^1$	6 C $2s^22p^2$	7 N $2s^22p^3$	8 O $2s^22p^4$	9 F $2s^22p^5$	10 Ne $2s^22p^6$
3	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$											13 Al $3s^23p^1$	14 Si $3s^23p^2$	15 P $3s^23p^3$	16 S $3s^23p^4$	17 Cl $3s^23p^5$	18 Ar $3s^23p^6$
4	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^14s^2$	22 Ti $3d^24s^2$	23 V $3d^34s^2$	24 Cr $3d^54s^1$	25 Mn $3d^54s^2$	26 Fe $3d^64s^2$	27 Co $3d^74s^2$	28 Ni $3d^84s^2$	29 Cu $3d^{10}4s^1$	30 Zn $3d^{10}4s^2$	31 Ga $4s^24p^1$	32 Ge $4s^24p^2$	33 As $4s^24p^3$	34 Se $4s^24p^4$	35 Br $4s^24p^5$	36 Kr $4s^24p^6$
5	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^15s^2$	40 Zr $4d^25s^2$	41 Nb $4d^45s^1$	42 Mo $4d^55s^1$	43 Tc $4d^55s^2$	44 Ru $4d^75s^1$	45 Rh $4d^85s^1$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10}5s^1$	48 Cd $4d^{10}5s^2$	49 In $5s^25p^1$	50 Sn $5s^25p^2$	51 Sb $5s^25p^3$	52 Te $5s^25p^4$	53 I $5s^25p^5$	54 Xe $5s^25p^6$
6	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La* $5d^16s^2$	72 Hf $4f^{14}5d^26s^2$	73 Ta $5d^36s^2$	74 W $5d^46s^2$	75 Re $5d^56s^2$	76 Os $5d^66s^2$	77 Ir $5d^76s^2$	78 Pt $5d^96s^1$	79 Au $5d^{10}6s^1$	80 Hg $5d^{10}6s^2$	81 *Tl* $6s^26p^1$	82 Pb $6s^26p^2$	83 Bi $6s^26p^3$	84 Po $6s^26p^4$	85 At $6s^26p^5$	86 Rn $6s^26p^6$
7	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac** $6d^17s^2$	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

f - Inner transition elements

*Lanthanoids $4f^n5d^{0-1}6s^2$	58 Ce $4f^25d^06s^2$	59 Pr $4f^35d^06s^2$	60 Nd $4f^45d^06s^2$	61 Pm $4f^55d^06s^2$	62 Sm $4f^65d^06s^2$	63 Eu $4f^75d^06s^2$	64 Gd $4f^75d^16s^2$	65 Tb $4f^95d^06s^2$	66 Dy $4f^{10}5d^06s^2$	67 Ho $4f^{11}5d^06s^2$	68 Er $4f^{12}5d^06s^2$	69 Tm $4f^{13}5d^06s^2$	70 Yb $4f^{14}5d^06s^2$	71 Lu $4f^{14}5d^16s^2$
**Actinoids $5f^n6d^{0-2}7s^2$	90 Th $5f^06d^27s^2$	91 Pa $5f^26d^17s^2$	92 U $5f^36d^17s^2$	93 Np $5f^46d^17s^2$	94 Pu $5f^66d^07s^2$	95 Am $5f^76d^07s^2$	96 Cm $5f^76d^17s^2$	97 Bk $5f^96d^07s^2$	98 Cf $5f^{10}6d^07s^2$	99 Es $5f^{11}6d^07s^2$	100 Fm $5f^{12}6d^07s^2$	101 Md $5f^{13}6d^07s^2$	102 No $5f^{14}6d^07s^2$	103 Lr $5f^{14}6d^17s^2$

चित्र 3.2 *तत्त्वों के परमाणु–क्रमांक तथा तलस्थ अवस्था इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के साथ आवर्त सारणी का दीर्घ रूप। सन् 1984 के IUPAC के अनुमोदन के अनुसार वर्गों को 1 से 18 तक दर्शाया गया है। इस प्रकार का संकेतन वर्गों I* ***A****–VII****A****, VIII, I* ***B****–VII* ***B*** *एवं O से प्रदर्शित करने की पुरानी पद्धति को प्रतिस्थापित करता है।*

सारणी 3.4 तत्त्वों के IUPAC नामकरण हेतु संकेतन

अंक	नाम	संक्षिप्त रूप
0	nil	n
1	un	u
2	bi	b
3	tri	t
4	quad	q
5	pent	p
6	hex	h
7	sept	s
8	oct	o
9	enn	e

मूलों को अंकों के क्रम में एक साथ रखा जाता है, जिससे क्रमांक प्राप्त होता है तथा अंत में 'इअम' (ium) जोड़ दिया जाता है। 100 से ऊपर परमाणु क्रमांक वाले तत्त्वों के IUPAC नाम सारणी 3.5 में दर्शाए गए हैं।

इस प्रकार, नए तत्त्व को पहले अस्थायी नाम और तीन अक्षर वाला प्रतीक दिया जाता है। बाद में हर देश के IUPAC प्रतिनिधि के मतदान से स्थायी नाम तथा प्रतीक दिया जाता है। स्थायी नाम में उस देश का या प्रदेश का नाम हो सकता है, जहाँ इस तत्त्व की खोज हुई है अथवा श्रद्धा प्रकट करने के लिए किसी प्रसिद्ध वैज्ञानिक का नाम हो सकता है। परमाणु-क्रमांक 118 तक तत्त्वों की खोज हो चुकी है। सभी तत्त्वों के अधिकृत IUPAC नामों की घोषणा हो चुकी है।

उदाहरण 3.1

120 परमाणु क्रमांक वाले तत्त्व का IUPAC नाम तथा प्रतीक (symbol) क्या होगा?

हल

सारणी 3.4 के अनुसार 1, 2 तथा 0 अंकों के लिए मूल (root) क्रमशः un, bi तथा nil होंगे। अतः 120 परमाणु-क्रमांक वाले तत्त्व का नाम Unbinilum तथा प्रतीक Ubn होगा।

सारणी 3.5 परमाणु-क्रमांक 100 से अधिक वाले तत्त्वों का नामकरण

परमाणु-क्रमांक	नाम	प्रतीक	IUPAC अधिकृत नाम	IUPAC प्रतीक
101	Unnilunium	Unu	Mendelevium	Md
102	Unnilbium	Unb	Nobelium	No
103	Unniltrium	Unt	Lawrencium	Lr
104	Unnilquadium	Unq	Rutherfordium	Rf
105	Unnilpentium	Unp	Dubnium	Db
106	Unnilhexium	Unh	Seaborgium	Sg
107	Unnilseptium	Uns	Bohrium	Bh
108	Unniloctium	Uno	Hassium	Hs
109	Unnilennium	Une	Meitnerium	Mt
110	Ununnilium	Uun	Darmstadtium	Ds
111	Unununnium	Uuu	Rontgenium	Rg
112	Ununbium	Uub	Copernicium	Cn
113	Ununtrium	Uut	Nihonium	Nh
114	Ununquadium	Uuq	Flerovium	Fl
115	Ununpentium	Uup	Moscovium	Mc
116	Ununhexium	Uuh	Livermorium	Lv
117	Ununseptium	Uus	Tennessine	Ts
118	Ununoctium	Uuo	Oganesson	Og

© NCERT not to be republished

3.5 तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा आवर्त-सारणी

पिछले एकक में हमने यह जाना कि किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन की पहचान चार क्वांटम संख्याओं से की जा सकती है। मुख्य क्वांटम संख्या (n) परमाणु के मुख्य ऊर्जा स्तर, जिसे 'कोश' (shell) कहते हैं, को व्यक्त करती है। हमने यह भी जाना कि किस तरह परमाणु में इलेक्ट्रॉन भिन्न-भिन्न उप-कोशों में भरे जाते हैं, जिन्हें हम *s, p, d, f* कहते हैं। परमाणु में इलेक्ट्रॉनों के वितरण को ही उसका 'इलेक्ट्रॉनिक विन्यास' कहते हैं। किसी तत्त्व की आवर्त सारणी में स्थिति उसके भरे जानेवाले अंतिम कक्षक की क्वांटम-संख्याओं को दर्शाती है। इस भाग में हम दीर्घाकार आवर्त सारणी तथा तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के मध्य सीधे संबंध के बारे में जानकारी प्राप्त करेंगे।

(क) आवर्त में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

आवर्त मुख्य ऊर्जा या बाह्य कोश के लिए n का मान बताता है। आवर्त सारणी में प्रत्येक उत्तरोत्तर आवर्त (successive period) की पूर्ति अगले उच्च मुख्य ऊर्जा स्तर n=1, n=2 आदि से संबंधित होती है। यह देखा जा सकता है कि प्रत्येक आवर्त में तत्त्वों की संख्या, भरे जानेवाले ऊर्जा-स्तर में उपलब्ध परमाणु-कक्षकों की संख्या से दुगुनी होती है। इस प्रकार प्रथम आवर्त (n=1) का प्रारंभ सबसे निचले स्तर (1s) के भरने से शुरू होता है। उसमें दो तत्त्व होते हैं। हाइड्रोजन का विन्यास ($1s^1$) तथा हीलियम ($1s^2$) है। इस प्रकार, प्रथम कोश (K कोश) पूर्ण हो जाता है। दूसरा आवर्त ($n = 2$) लीथियम से आरंभ होता है (Li=$1s^2$,$2s^1$), जिसमें तीसरा इलेक्ट्रॉन 2s कक्षक में प्रवेश करता है। अगले तत्त्व बेरिलियम में चार इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ($1s^2$,$2s^2$) है। इसके बाद बोरॉन तत्त्व से शुरू करते हुए जब हम निऑन तत्त्व तक पहुँचते हैं, तो 2p कक्षक पूर्ण रूप से इलेक्ट्रॉनों से भर जाता है। इस प्रकार L कोश निऑन ($2s^2$ $2p^6$) तत्त्व के साथ पूर्ण हो जाता है। अत: दूसरे आवर्त में तत्त्वों की संख्या आठ होती है। आवर्त सारणी का तीसरा आवर्त ($n = 3$) सोडियम तत्त्व के साथ प्रारंभ होता है, जिसमें इलेक्ट्रॉन 3s कक्षक में जाता है। उत्तरोत्तर 3s एवं 3p कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के भरने के पश्चात् तीसरे आवर्त में तत्त्वों की संख्या सोडियम से ऑर्गन तक कुल मिलाकर आठ हो जाती है।

चौथे आवर्त ($n = 4$) का प्रारंभ पोटैशियम से, 4s कक्षक के भरने के साथ होता है। यहाँ यह बात महत्त्वपूर्ण है कि 4p कक्षक के भरने से पूर्व ही 3d कक्षक का भरना शुरू हो जाता है, जो ऊर्जात्मक (energetically) रूप से अनुकूल है। इस प्रकार, हमें तत्त्वों की 3d संक्रमण-श्रेणी (3d transtitian series) प्राप्त हो जाती है। यह स्केन्डियम (Scandium : Z = 21) से प्रारंभ होती है, जिसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^1$ $4s^2$ होता है। 3d कक्षक जिंक (*Zn*, *Z* = 30) पर पूर्ण रूप से भर जाता है, जिसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^{10}$ $4s^2$ है। चौथा आवर्त 4p कक्षकों के भरने के साथ क्रिप्टॉन (Krypton) पर समाप्त होता है। कुल मिलाकर चौथे आवर्त में 18 तत्त्व होते हैं। पाँचवाँ आवर्त ($n = 5$) रूबिडियम से शुरू होता है, चौथे आवर्त के समान है। उसमें 4d इट्रियम (ytrrium, Z=39) से 4d संक्रमण श्रेणी (4d transition series) शुरू होती है। यह आवर्त 5p कक्षकों के भरने पर जीनॉन (Xenon) पर समाप्त होता है। छठवें आवर्त ($n = 6$) में 32 तत्त्व होते हैं। उत्तरोत्तर इलेक्ट्रॉन 6s, 4f, 5d तथा 6p कक्षकों में भरे जाते हैं। 4f कक्षकों का भरना सीरियम (cerium, Z=58) से शुरू होकर ल्यूटीशियम (Lutetium, Z=71) पर समाप्त होता है। इसे 4f **आंतरिक संक्रमण श्रेणी** या **लेन्थैनॉयड श्रेणी** (Lenthanoid Series) कहते हैं।

सातवाँ आवर्त (n=7) छठवें आवर्त के समान है, जिसमें इलेक्ट्रॉन उत्तरोत्तर 7s, 5f, 6d और 7p कक्षक में भरते हैं। इनमें कृत्रिम विधियों (artificial methods) द्वारा मानव-निर्मित रेडियोधर्मी तत्त्व हैं। सातवाँ आवर्त 118वें परमाणु क्रमांक वाले (अभी खोजे जाने वाले) तत्त्व के साथ पूर्ण होगा, जो उत्कृष्ट गैस-परिवार से संबंधित होगा।

ऐक्टिनियम (Actinium, Z = 89) के पश्चात् 5f कक्षक भरने के फलस्वरूप 5f **आंतरिक संक्रमण-श्रेणी** (5f inner transition series) प्राप्त होती है। इसे **'ऐक्टिनॉयड श्रेणी' (Actinoid Series)** कहते हैं। 4f तथा 5f आंतरिक संक्रमण-श्रेणियों को आवर्त सारणी के मुख्य भाग से बाहर रखा गया है, ताकि इसकी संरचना को अक्षुण्ण रखा जा सके और

© NCERT not to be republished

साथ ही समान गुणधर्मों वाले तत्त्वों को एक ही स्तंभ में रखकर वर्गीकरण के सिद्धांत का भी पालन किया जा सके।

उदाहरण 3.2

आवर्त सारणी के पाँचवें आवर्त में 18 तत्त्वों के होने की व्याख्या आप किस प्रकार करेंगे?

हल

जब n=5 होता है, तो l=0,1,2,3 होता है। उपलब्ध कक्षकों 4d, 5s और 5P की ऊर्जाओं के बढ़ने का क्रम इस प्रकार है– 5s<4d<5d में कुल मिलाकर 9 कक्षक उपलब्ध हैं। इनमें अधिकतम 18 इलेक्ट्रॉन भरे जा सकते हैं। इसीलिए आवर्त 5 में 18 तत्त्व होते हैं।

(ख) वर्गवार इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

एक ही वर्ग या ऊर्ध्वाधर स्तंभ में उपस्थित तत्त्वों के संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास समान होते हैं। इनके बाह्य कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या एवं गुणधर्म भी समान होते हैं। उदाहरण के लिए वर्ग 1 के तत्त्वों (क्षार धातुओं) का संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^1 होता है, जैसा नीचे दिखाया गया है। इस प्रकार यह स्पष्ट हो जाता है कि किसी तत्त्व के गुणधर्म उसके परमाणु-क्रमांक पर निर्भर करते हैं, न कि उसके सापेक्षिक परमाणु-द्रव्यमान पर।

3.6 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और तत्त्वों के प्रकार (*s,p,d,f* ब्लॉक)

आवर्त वर्गीकरण का सैद्धांतिक मूलाधार 'ऑफबाऊ का सिद्धांत' (Aufbau Principle) तथा परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है। आवर्त सारणी के ऊर्ध्वाधर स्तंभों (vertical columns) में स्थित तत्त्व एक **वर्ग** (Group) अथवा **परिवार** (family) की रचना करते हैं, और समान रासायनिक गुणधर्म दर्शाते हैं। यह समानता इसलिए होती है, क्योंकि इन तत्त्वों के बाह्यतम कोश में इलेक्ट्रॉनों की संख्या और वितरण एक ही प्रकार का होता है। इन तत्त्वों का विभाजन चार विभिन्न **ब्लॉकों *s,p,d* और *f*** में किया जा सकता है, जो इस बात पर निर्भर करता है कि किस प्रकार के कक्षक इलेक्ट्रॉनों द्वारा भरे जा रहे हैं। इसे चित्र 3.3 में दर्शाया गया है।

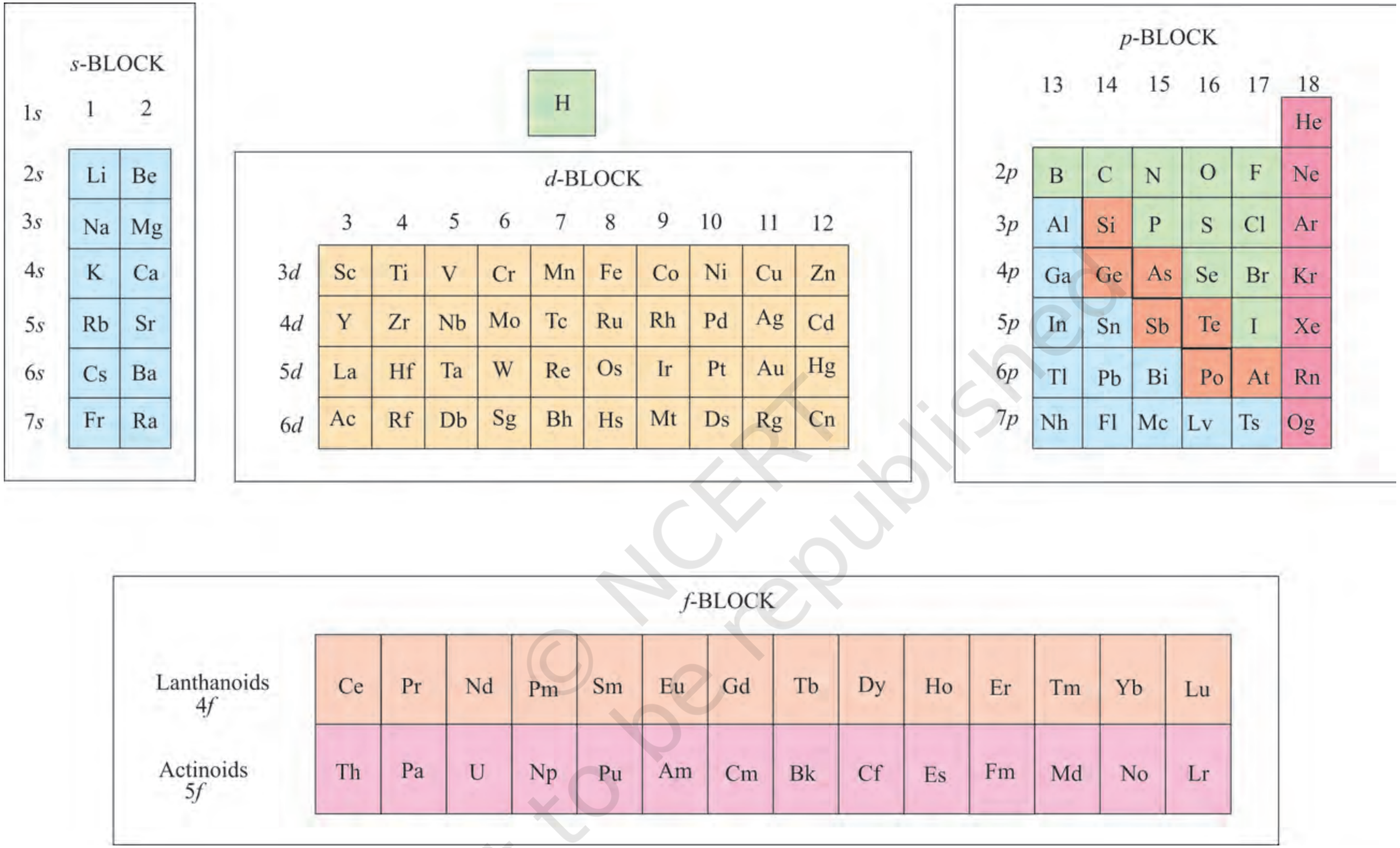
इस प्रकार के वर्गीकरण में दो अपवाद देखने को मिलते हैं। पहला अपवाद हीलियम का है। उसे s- ब्लॉक के तत्त्वों में संबद्ध होना चाहिए, परंतु इसका स्थान आवर्त सारणी में वर्ग 18 के तत्त्वों के साथ p- ब्लॉक में है। इसका औचित्य इस आधार पर है कि हीलियम का संयोजी कोश (valance shell) पूरा भरा हुआ है (He=$1s^2$), जिसके फलस्वरूप यह उत्कृष्ट गैसों के अभिलक्षणों को प्रदर्शित करती है। दूसरा अपवाद हाइड्रोजन का है। इसमें केवल एक s- इलेक्ट्रॉन है (H=$1s^1$)। इस प्रकार इसका स्थान वर्ग 1 में क्षारीय धातुओं के साथ होना चाहिए। दूसरी ओर, यह एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके उत्कृष्ट गैस (हीलियम) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त कर सकती है। इस प्रकार इसका व्यवहार वर्ग 17 (हैलोजेन परिवार) की भाँति हो सकता है। चूँकि यह एक विशेष स्थिति है, अतः हाइड्रोजन को आवर्त सारणी में सबसे ऊपर अलग से स्थान देना अधिक तर्कसंगत माना गया है (चित्र 3.2 और 3.3 को देखें)।

अब आवर्त सारणी में दिखाए गए चार प्रकार के तत्त्वों के मुख्य लक्षणों की चर्चा हम करेंगे। इन तत्त्वों के बारे में अधिक जानकारी का विवरण बाद में दिया जाएगा। उनके लक्षणों की चर्चा करने के लिए जिस शब्दावली का उपयोग किया गया है, उसका वर्गीकरण भाग 3.7 में किया गया है।

3.6.1 s– ब्लॉक के तत्त्व

वर्ग 1 के तत्त्वों (क्षारीय धातुओं) तथा वर्ग 2 के तत्त्वों (क्षारीय मृदा धातुओं) के बाह्यतम कोश के सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्रमशः ns^1 तथा ns^2 हैं। इन दोनों वर्गों के तत्त्व आवर्त सारणी के s– ब्लॉक से संबद्ध हैं। ये सभी क्रियाशील धातुएँ हैं। इनके आयनन एंथैल्पी के मान कम होते हैं। ये तत्त्व सरलतापूर्वक

परमाणु-संख्या	प्रतीक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
3	Li	$1s^2 2s^1$ **अथवा** [He]$2s^1$
11	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ **अथवा** [Ne]$3s^1$
19	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ **अथवा** [Ar]$4s^1$
37	Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$ **अथवा** [Kr]$5s^1$
55	Cs	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$ **अथवा** [Xe]$6s^1$
87	Fr	[Rn]$7s^1$



चित्र 3.3 *विभिन्न कक्षकों के भरने के आधार पर आवर्त सारणी में तत्त्वों के प्रकार। तत्वों को मोटे तौर पर धातु ( ) प्रधातु ( ) एवं उपधातु ( ) के रूप में दर्शाया गया है।*

बाह्यतम इलेक्ट्रॉन त्यागने के पश्चात् 1+ आयन (क्षारीय धातुओं में) या 2+ आयन (मृदा क्षारीय धातुओं में) बना लेते हैं। वर्ग में नीचे की ओर जाने पर इन धातुओं के धात्विक लक्षण तथा अभिक्रियाशीलता में वृद्धि होती है। अधिक अभिक्रियाशील होने के कारण वे प्रकृति में शुद्ध रूप में नहीं पाई जाती हैं। लीथियम और बेरीलियम को छोड़कर s– ब्लॉक के तत्त्वों के यौगिक मुख्य रूप से आयनिक होते हैं।

3.6.2 *p*-ब्लॉक के तत्त्व

आवर्त सारणी के *p*- ब्लॉक में वर्ग 13 से लेकर वर्ग 18 तक के तत्त्व सम्मिलित हैं। *p*- ब्लॉक के तत्त्वों और *s*- ब्लॉक के तत्त्वों को संयुक्त रूप से **निरूपक तत्त्व (Representative elements)** या **मुख्य वर्ग के तत्त्व (Main Group Elements)** कहा जाता है। प्रत्येक आवर्त में इनका बाह्यतम इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^2, np^1 से ns^2, np^6 तक परिवर्तित होता है। प्रत्येक आवर्त ns^2, np^6, उत्कृष्ट गैस के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के साथ समाप्त होता है। उत्कृष्ट गैसों में संयोजी कोश में सभी कक्षक इलेक्ट्रॉनों से पूरे भरे होते हैं। इलेक्ट्रॉनों को हटाकर या जोड़कर इस स्थायी व्यवस्था को बदलना बहुत कठिन होता है। इसीलिए उत्कृष्ट गैसों की रासायनिक अभिक्रियाशीलता बहुत कम होती है। उत्कृष्ट गैसों के परिवार से पहले अधातुओं के रासायनिक रूप से दो महत्त्वपूर्ण वर्ग हैं। ये वर्ग हैं 17वें वर्ग के हैलोजेन (Halogens) तथा 16वें वर्ग के तत्त्व 'चाल्कोजेन' (Chalcogen)। इन दो वर्गों के तत्त्वों की उच्च ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी (negative electron gain enthalpy) होती है। ये तत्त्व आसानी से क्रमशः एक या दो इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर स्थायी उत्कृष्ट गैस इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं। आवर्त में बाईं से दाईं ओर बढ़ने पर तत्त्वों के अधात्विक लक्षणों में वृद्धि होती है तथा किसी वर्ग में ऊपर से नीचे की तरफ जाने पर धात्विक लक्षणों में वृद्धि होती है।

3.6.3 *d*- ब्लॉक के तत्त्व (संक्रमण तत्त्व)

आवर्त सारणी के मध्य में स्थित वर्ग 3 से वर्ग 12 वाले तत्त्व *d*-ब्लॉक के तत्त्व कहलाते हैं। इस ब्लॉक के तत्त्वों की पहचान इनके आंतरिक *d*-आर्बिटल में इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने के आधार पर की जाती है। यही कारण है कि ये तत्त्व ***d*-ब्लॉक के तत्त्व** कहलाते हैं। इन तत्त्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n-1)\,d^{1-10}ns^{0-2}$ है। ये सभी तत्त्व धातुएँ हैं। इन तत्त्वों के आयन प्रायः रंगीन होते हैं तथा परिवर्ती संयोजकता एवं अनुचुंबकीयता प्रदर्शित करते हैं, और उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होते हैं। Zn, Cd तथा *Hg* के सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n-1)\,d^{10}ns^2$ होते हुए भी ये धातुएँ संक्रमण तत्त्वों के बहुत-से लक्षणों को प्रदर्शित नहीं करती हैं। *d*-ब्लॉक के तत्त्व रासायनिक तौर पर अतिक्रियाशील *s*-ब्लॉक के तत्त्वों तथा कम क्रियाशील 13वें तथा 14वें वर्गों के तत्त्वों के बीच एक प्रकार से सेतु का कार्य करते हैं। इसी कारण *d*-ब्लॉक के तत्त्वों को **'संक्रमण तत्त्व'** भी कहते हैं।

3.6.4 *f*- ब्लॉक के तत्त्व (आंतरिक संक्रमण तत्त्व)

मुख्य आवर्त सारणी में नीचे जिन तत्त्वों को दो क्षैतिज पंक्तियों में रखा गया है, उन्हें लैन्थेनॉयड ($_{58}$Ce – $_{72}$Lu) तथा ऐक्टीनॉयड ($_{90}$Th – $_{103}$Lr) कहते हैं। इन श्रेणियों के तत्त्वों की पहचान इनके सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-1}ns^2]$ द्वारा की जाती है। इन तत्त्वों में अंतिम इलेक्ट्रॉन *f* उप-कोश में भरता है। इसी आधार पर इन श्रेणियों के तत्त्वों को ***f*-ब्लॉक के तत्त्व** (आंतरिक संक्रमण तत्त्व) कहते हैं। ये सभी तत्त्व धातुएँ हैं। प्रत्येक श्रेणी में तत्त्वों के गुण लगभग समान हैं। प्रारंभिक ऐक्टीनॉयड श्रेणी के तत्त्वों की अनेक संभावित ऑक्सीकरण अवस्थाओं के फलस्वरूप इन तत्त्वों का रसायन इनके संगत लैन्थैनॉयड श्रेणी के तत्त्वों की तुलना में अत्यधिक जटिल होता है। ऐक्टीनॉयड श्रेणी के तत्त्व रेडियोधर्मी (Radioactive) होते हैं। बहुत से ऐक्टीनॉयड तत्त्वों को नाभिकीय अभिक्रियाओं द्वारा नैनोग्राम (Nenogram) या उससे भी कम भाग में प्राप्त किया गया है। इन तत्त्वों के रसायन का अध्ययन पूर्ण रूप से नहीं हो पाया है। यूरेनियम के बाद वाले तत्त्व 'परायूरेनियम तत्त्व' कहलाते हैं।

उदाहरण 3.3

परमाणु क्रमांक 117 एवं 120 वाले तत्त्वों की खोज अब तक नहीं हो पाई है। बताएँ कि इन तत्त्वों का स्थान आवर्त सारणी के किस परिवार/वर्ग में होना चाहिए तथा प्रत्येक का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्या होगा?

हल

चित्र 3.2 में दी गई सारणी से स्पष्ट है कि परमाणु क्रमांक 117 वाले तत्त्व का स्थान आवर्त सारणी में हैलोजेन परिवार (वर्ग 17) में At के नीचे होगा तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Rn] $5f^{14}6d^{10}7s^27p^5$ होगा। परमाणु क्रमांक 120 वाले तत्त्व का स्थान वर्ग 2 (क्षारीय मृदा धातुएँ) में Ra के नीचे होगा तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Uuo] $8s^2$ होगा।

© NCERT not to be republished

3.6.5 धातु, अधातु और उप-धातु

तत्त्वों के *s*-,*p*-,*d* तथा *f*-ब्लॉकों में वर्गीकरण के अलावा इनके गुणों के आधार पर मोटे तौर पर इन्हें धातुओं तथा अधातुओं में विभाजित किया जा सकता है (चित्र 3.3)। ज्ञात तत्त्वों में 78 प्रतिशत से अधिक संख्या धातुओं की है, जो आवर्त सारणी की बाईं ओर स्थित हैं। धातुएँ कमरे के ताप पर सामान्यतया ठोस होती हैं। [मर्करी इसका अपवाद है, गैलियम और सीजियम के गलनांक भी बहुत कम, क्रमश: 303K और 302K हैं।] धातुओं के गलनांक एवं क्वथनांक उच्च होते हैं। ये ताप तथा विद्युत् के सुचालक होते हैं। ये आघातवर्ध्य (हथौड़े से पीटने पर पतली चादर में ढाले जा सकने वाले) तथा तन्य (जिसके तार खींचे जा सकते हैं) होते हैं। दूसरी अधातुएँ आवर्त सारणी के दाईं ओर स्थित हैं। दीर्घ आवर्त सारणी में किसी वर्ग में तत्त्वों के धात्विक गुणों में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर वृद्धि होती है और आवर्त में बाईं ओर से दाईं ओर जाने पर धात्विक गुण कम होते जाते हैं। अधातुएँ कक्षताप पर ठोस एवं गैस होती हैं। इनके गलनांक तथा क्वथनांक कम होते हैं (बोरोन और कार्बन अपवाद हैं)। ये ताप तथा विद्युत् के अल्प चालक हैं। बहुत से अधात्विक ठोस भंगुर (Brittle) होते हैं। ये ही अघात और तन्य नहीं होते हैं। तत्त्वों के धात्विक से अधात्विक गुणों में परिवर्तन असंलग्न (abrupt) नहीं होता है, बल्कि यह परिवर्तन टेढ़ी-मेढ़ी रेखा (Zig-Zag line) के रूप में देखने को मिलता है। (चित्र 3.3) आवर्त सारणी से विकर्ण (टेढ़ी-मेढ़ी) रेखा के सीमावर्ती स्थित जर्मेनियम, सिलिकॉन, आर्सेनिक, ऐन्टेमनी तथा टेलुरियम तत्त्व, धातुओं एवं अधातुओं– 'दोनों के अभिलक्षण दर्शाते हैं। इस प्रकार के तत्त्वों को उप-धातु' (Metalloid) कहते हैं।

उदाहरण 3.4

परमाणु क्रमांक और आवर्त सारणी में स्थिति को ध्यान में रखते हुए निम्नलिखित तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए धात्विक लक्षण के क्रम में व्यवस्थित कीजिए– Si, Be, Mg, Na एवं P

हल

आवर्त सारणी के वर्ग में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर तत्त्वों के धात्विक गुणों में वृद्धि होती है तथा आवर्त में बाईं से दाईं ओर बढ़ने पर धात्विक गुणों में कमी होती है। इस आधार पर दिए गए तत्त्वों के बढ़ते हुए धात्विक लक्षण का क्रम इस प्रकार होगा–

$P < Si < Be < Mg < Na$

3.7 तत्त्वों के गुण-धर्मों में आवर्तिता

आवर्त सारणी में यदि हम ऊपर से नीचे की तरफ जाएँ या बाईं से दाईं ओर जाएँ, तो तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों में एक प्रारूप दिखाई देता है। उदाहरणार्थ– किसी आवर्त में रासायनिक क्रियाशीलता प्रथम वर्ग के धातुओं में बहुत ज़्यादा है, मध्य तक पहुँचकर यह कम हो जाती है और वर्ग 17 के अधातुओं पर पहुँचने पर बढ़कर बहुत ज्यादा हो जाती है। इसी तरह निरूपक तत्त्वों के समूह में (जैसे– क्षारीय धातुओं में) आवर्त सारणी में ऊपर से नीचे जाने पर क्रियाशीलता बढ़ती है, जबकि अधातुओं के समूह में (जैसे– हैलोजन परिवार) ऊपर से नीचे जाने पर क्रियाशीलता घटती है। तत्त्वों के गुणधर्मों में ऐसा क्यों हो रहा है और इस आवर्तिता को हम कैसे समझाएं? इन सभी प्रश्नों के उत्तर देने के लिए हमें परमाणु की संरचना के सिद्धांत एवं परमाणु के गुणधर्मों की ओर ध्यान देना होगा। इस भाग में हम भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्मों की आवर्तिता की विवेचना करेंगे और उन्हें इलेक्ट्रॉन की संख्या तथा ऊर्जा-स्तर को लेकर समझाएँगे।

3.7.1 भौतिक गुणधर्मों की प्रवृत्ति

तत्त्वों के कई भौतिक गुण (जैसे– गलनांक, क्वथनांक, संलयन एवं वाष्पीकरण) ऊष्मा, परमाणवीकरण-ऊर्जा आदि सभी आवर्ती परिवर्तन दर्शाते हैं। इस अनुभाग में हम परमाणु एवं आयनिक त्रिज्याएँ, आयनन एंथैल्पी (Ionization Enthalpy), इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी (Electron Gain Enthalpy) और इलेक्ट्रॉन ऋणात्मकता (Electronegativity) में आवर्त प्रवृत्ति का अध्ययन करेंगे।

(क) परमाणु त्रिज्या

परमाणु के आकार का सही-सही निर्धारण बहुत ही जटिल है, जबकि एक गेंद की त्रिज्या आसानी से नापी जा सकती है। क्या आपको इसका कारण मालूम है? पहली बात तो यह है कि परमाणु की त्रिज्या बहुत छोटी (मात्र 1.2×10^{-10}m) होती है। परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉन अभ्र (electron cloud) की कोई स्पष्ट सीमा निर्धारित नहीं है। अत: परमाणु का आकार सही तरह से निर्धारित नहीं किया जा सकता। दूसरे शब्दों में– परमाणु त्रिज्या सही नहीं नापी जा सकती। प्रायोगिक विधि के आधार पर परमाणु के आकार का निर्धारण संभव नहीं है। संयुक्त अवस्था में परमाणुओं के बीच की दूरी की जानकारी के आधार पर परमाणु-आकार का आकलन किया जा सकता

not to be republished © NCERT

है। एकल आबंध (Single Bond) द्वारा जुड़े हुए सहसंयोजक अणुओं (covalent molecules) में उपस्थित दो अधात्विक परमाणुओं के नाभिक के बीच की दूरी ज्ञात कर ली जाती है तथा इस (दूरी) के आधार पर **सहसंयोजक त्रिज्या** (covalent Radius) का आकलन किया जाता है। उदाहरण के तौर पर– क्लोरीन अणु के लिए बंध दूरी (bond length) का मान 198 pm निर्धारित किया गया है। इस मान का आधा, (99 pm), क्लोरीन की परमाणु त्रिज्या होगी। धातुओं की धात्विक त्रिज्या (Metalic Radius) का मान धात्विक क्रिस्टल में स्थित धातु कोरों की अंतरा नाभिकीय दूरी (Internuclear distance) का आधा होता है। कॉपर धातु में दो संलग्न कॉपर परमाणुओं के बीच की दूरी 256 pm है। अतः कॉपर के लिए धात्विक त्रिज्या का मान 256 pm का आधा, अर्थात् 128 pm होगा। इस पुस्तक में सहसंयोजी त्रिज्या तथा धात्विक त्रिज्या के लिए केवल परमाण्वीय त्रिज्या (Atomic Radius) का प्रयोग किया गया है। चाहे वह तत्त्व हो या धातु या अधातु, परमाण्वीय त्रिज्या को x-किरणों तथा अन्य स्पैक्ट्रोस्कोपिक विधि से नापा जा सकता है।

कुछ तत्त्वों के लिए परमाणु त्रिज्या का मान सारणी 3.6 (क) में दिया गया है।

दो प्रकार की प्रवृत्तियाँ स्पष्ट रूप से देखने को मिलती हैं, जिनकी व्याख्या हम नाभिकीय आवेश तथा ऊर्जास्तर से कर सकते हैं। आवर्त में दाईं ओर बढ़ने पर परमाणु-आकार घटता है, जैसा द्वितीय आवर्त के तत्त्वों के परमाणु-आकार से स्पष्ट है (सारणी 3.6 क का अवलोकन करें)। इस प्रवृत्ति का कारण यह है कि आवर्त में दाईं ओर बढ़ने पर बाह्य इलेक्ट्रॉन एक ही संयोजी कोश में स्थित हैं, परंतु उनके नाभिकीय आवेश में हुई वृद्धि के फलस्वरूप बाह्य इलेक्ट्रॉनों का आकर्षण नाभिक की ओर बढ़ता जाता है, जिसके कारण परमाणु त्रिज्या घट जाती है। आवर्त सारणी के वर्गों में परमाणु-क्रमांक के साथ-साथ परमाणु त्रिज्याओं में भी नियमित रूप से वृद्धि होती है, जैसा क्षारीय धातुओं तथा हैलोजेन तत्त्वों के लिए सारणी 3.6 (ख) में दर्शाया गया है। वर्ग में जब हम नीचे की ओर बढ़ते हैं, तो मुख्य क्वांटम संख्या (n) का मान बढ़ता है तथा संयोजी इलेक्ट्रॉन (valence electron) नाभिक से दूर होता जाता है, इसलिए कि आंतरिक ऊर्जा-स्तर इलेक्ट्रॉनों से भरे होते हैं, जो कवच के रूप में बाह्य इलेक्ट्रॉनों पर नाभिक का आकर्षण कम कर देते हैं। फलस्वरूप परमाणु का आकार बढ़ता जाता है, जो परमाणु त्रिज्या के रूप में परिलक्षित होता है।

ध्यान देने की आवश्यकता है कि यहाँ उत्कृष्ट गैसों की परमाणु त्रिज्या पर विचार नहीं किया गया है। एकल परमाणु होने के कारण उनकी अबंधित त्रिज्या बहुत अधिक है। इसलिए उत्कृष्ट गैसों की तुलना दूसरे तत्त्वों की सहसंयोजक त्रिज्या से न करके वान्डरवाल्स त्रिज्या से करनी चाहिए।

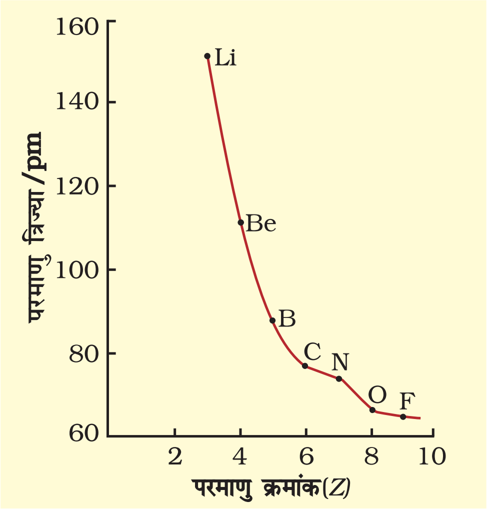
सारणी 3.6 (क) आवर्त में परमाणु त्रिज्या के मान (पीकोमीटर) (pm)

परमाणु (आवर्त II)	Li	Be	B	C	N	O	F
परमाणु त्रिज्या	152	111	88	77	74	66	64
परमाणु (आर्वत III)	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
परमाणु त्रिज्या	186	160	143	117	110	104	99

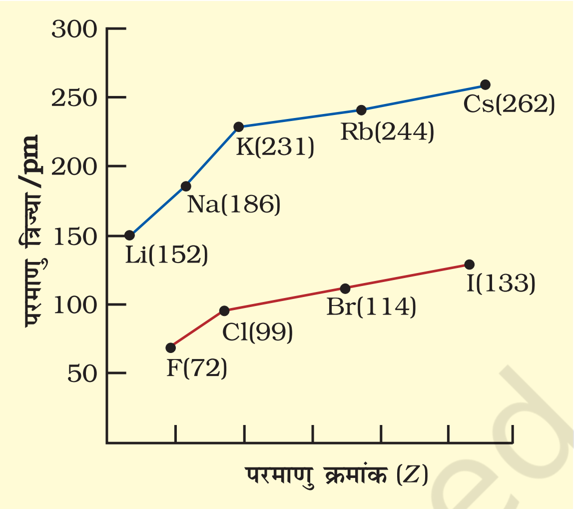
सारणी 3.6 (ख) वर्ग में परमाणु त्रिज्या का मान (पीकोमीटर)

परमाणु (वर्ग I)	परमाणु त्रिज्या	परमाणु (वर्ग 17)	परमाणु त्रिज्या
Li	152	F	64
Na	186	Cl	99
K	231	Br	114
Rb	244	I	133
Cs	262	At	140

© NCERT not to be republished



चित्र 3.4 (क) *द्वितीय आवर्त में परमाणु क्रमांक के साथ तत्त्वों की परमाणु त्रिज्या में परिवर्तन*



चित्र 3.4 (ख) *परमाणु क्रमांकों के साथ क्षारीय धातुओं तथा हैलोजेनों की परमाणु त्रिज्याओं में परिवर्तन*

(ख) आयनी त्रिज्या

यदि परमाणु से एक इलेक्ट्रॉन निकाल दिया जाए तो धनायन बनता है, जबकि एक इलेक्ट्रॉन मिल जाए, तो परमाणु ऋणायन बन जाता है। आयनी त्रिज्या का आकलन आयनिक क्रिस्टल में स्थित धनायनों एवं ऋणायनों के बीच की दूरी के निर्धारण के आधार पर किया जा सकता है। साधारणतया तत्त्वों की आयनी त्रिज्या भी परमाणु त्रिज्या की प्रवृत्ति ही दर्शाती है। धनायन आकार में अपने जनक परमाणु (parent atom) से छोटा होता है, क्योंकि इसमें इलेक्ट्रॉनों की संख्या कम होती है, जबकि नाभकीय आवेश, जनक परमाणु जैसा ही रहता है। ऋणायन का आकार जनक परमाणु से अधिक होता है, क्योंकि एक या अधिक अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन होने से इलेक्ट्रॉनों में प्रतिकर्षण बढ़ता है और प्रभावी नाभिकीय आवेश में कमी आती है। उदाहरण के तौर पर– फ्लुओराइड आयन की आयनी त्रिज्या (F^-) 136 pm है, जबकि फ्लुओरीन की परमाणु त्रिज्या केवल 64 pm है। दूसरी ओर, सोडियम तत्त्व की परमाणु त्रिज्या 186 pm और Na^+ आयन की त्रिज्या का मान 95 pm है।

जब परमाणुओं तथा आयनों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान होती है, तो ये समइलेक्ट्रॉनी स्पीशीज़ (Isoelectronic species)* कहलाते हैं। समइलेक्ट्रॉनी स्पीशीज़ के उदाहरण हैं O^{2-},F^-,Na^+,Mg^{2+},O^{2-}। प्रत्येक स्पीशीज़ में इलेक्ट्रॉनों की संख्या 10 है। प्रत्येक स्पीशीज़ की त्रिज्याएं भिन्न-भिन्न होंगी, क्योंकि प्रत्येक का नाभिकीय आवेश भिन्न है। अधिक धनावेशित धनायन की आयनी त्रिज्या का मान कम होगा, क्योंकि इनके नाभिक तथा इलेक्ट्रॉनों के बीच आकर्षण अधिक होगा। अधिक ऋणावेशित ऋणायन की आयनी त्रिज्या का मान अधिक होगा, क्योंकि इलेक्ट्रॉनों के बीच संपूर्ण प्रतिकर्षण का प्रभाव नाभिकीय आवेश से अधिक हो जाएगा तथा आयन का आकार बढ़ जाएगा।

उदाहरण 3.5

निम्नलिखित स्पीशीज़ में किसकी त्रिज्या अधिकतम तथा किसकी त्रिज्या न्यूनतम होगी?

Mg, Mg^{2+}, Al, Al^{3+}

हल

आवर्त में बाईं से दाईं ओर बढ़ने पर परमाणु त्रिज्या का का मान घटता है। धनायन का आकार उसके जनक परमाणु की तुलना में छोटा होता है। समइलेक्ट्रॉनिक स्पीशीज़ में अधिक नाभिकीय आवेश वाली स्पीशीज़ की त्रिज्या छोटी होती है।

अत: अधिकतम आकार वाली स्पीशीज़ Mg तथा न्यूनतम आकार वाली स्पीशीज़ Al^{3+} होगी।

(ग) आयनन एन्थैल्पी

तत्त्वों द्वारा इलेक्ट्रॉन त्यागने की मात्रात्मक प्रकृति 'आयनन

* समइलेक्ट्रॉनी स्पीशीज़– दो या दो से अधिक स्पीशीज़ जिनमें अणुओं और वैलेन्सी इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान हो तथा समान संरंचना हो चाहे तत्वों की कोई भी प्रकृति हो।

© NCERT not to be republished

एन्थैल्पी' कही जाती है। तलस्थ अवस्था (Ground State) में विलगित गैसीय परमाणु (Isolated Gaseous Atom) से बाह्यतम इलेक्ट्रॉन को बाहर निकालने में जो ऊर्जा लगती है, उसे 'तत्त्व की आयनन एन्थैल्पी' कहते हैं। दूसरे शब्दों में– तत्त्व (X) की प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान रासायनिक प्रक्रम 3.1 में एन्थैल्पी परिवर्तन $\Delta_i H$ के बराबर होगा।

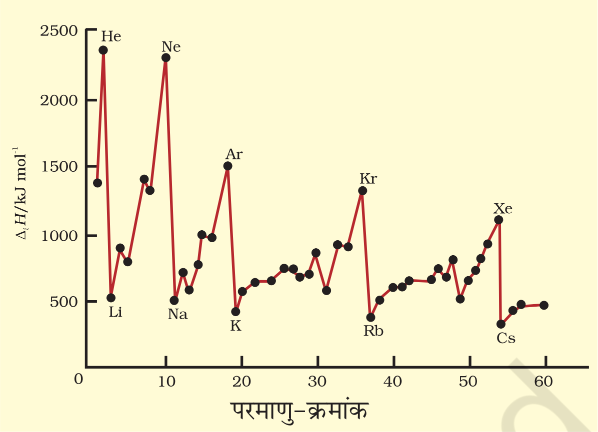
$$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-} \quad (3.1)$$

आयनन एन्थैल्पी को सामान्यतया किलो जूल प्रतिमोल ($kJ\ mol^{-1}$) इकाई में व्यक्त किया जाता है। सर्वाधिक शिथिलता से बंधे दूसरे इलेक्ट्रॉन को पृथक् करने के लिए दी गई ऊर्जा को 'द्वितीय आयनन एन्थैल्पी' कहते हैं। इस एन्थैल्पी का मान रासायनिक प्रक्रम (3.2) के संपन्न होने में प्रयुक्त ऊर्जा के बराबर होता है।

$$X^{+}(g) \rightarrow X^{2+}(g) + e^{-} \quad (3.2)$$

परमाणु से इलेक्ट्रॉन को पृथक् करने में हमेशा ऊर्जा की आवश्यकता होती है। अत: आयनन एन्थैल्पी हमेशा धनात्मक होती है। तत्त्व के द्वितीय आयनन एन्थैल्पी का मान उसके प्रथम आयनन एन्थैल्पी से अधिक होता है, क्योंकि उदासीन परमाणु की तुलना में धनावेशित आयन से इलेक्ट्रॉन को पृथक् करना अधिक कठिन होता है। इसी प्रकार तृतीय आयनन एन्थैल्पी का मान द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के मान से अधिक होगा। 'आयनन एन्थैल्पी' पद को यदि विनिर्दिष्ट (Specified) नहीं किया गया है, तो इसे प्रथम आयनन एन्थैल्पी समझना चाहिए।

परमाणु क्रमांक 60 तक वाले तत्त्वों की प्रथम आयनन एन्थैल्पी का वक्र चित्र 3.5 में दर्शाया गया है। ग्राफ में आवर्तिता असाधारण है। इस चित्र से यह स्पष्ट है कि वक्र (curve) के उच्चिष्ठ (maxima) पर उत्कृष्ट गैसें हैं, जो पूर्ण इलेक्ट्रॉन कोश (closed electron shell) रखती हैं तथा इनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास बहुत ही स्थायी हैं। दूसरी ओर वक्र के निम्निष्ठ (Minima) पर क्षारीय धातुएं स्थित हैं तथा इन धातुओं की आयनन एन्थैल्पी का मान कम होता है। यही कारण है कि क्षारीय धातुएं अति क्रियाशील होती हैं। इसके अतिरिक्त हम देखेंगे कि आवर्त में बाईं से दाईं तरफ बढ़ने पर तत्त्वों के प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मानों में सामान्यतया वृद्धि होती है तथा जब हम वर्ग में नीचे की ओर बढ़ते हैं, तब उनके मानों में कमी आती है। इस प्रकार की प्रवृत्ति द्वितीय आवर्त के तत्त्वों तथा प्रथम वर्ग के क्षारीय धातुओं में क्रमश: चित्र 3.6 (क) और 3.6 (ख) में स्पष्ट रूप से दिखती है। इसका कारण दो तथ्यों



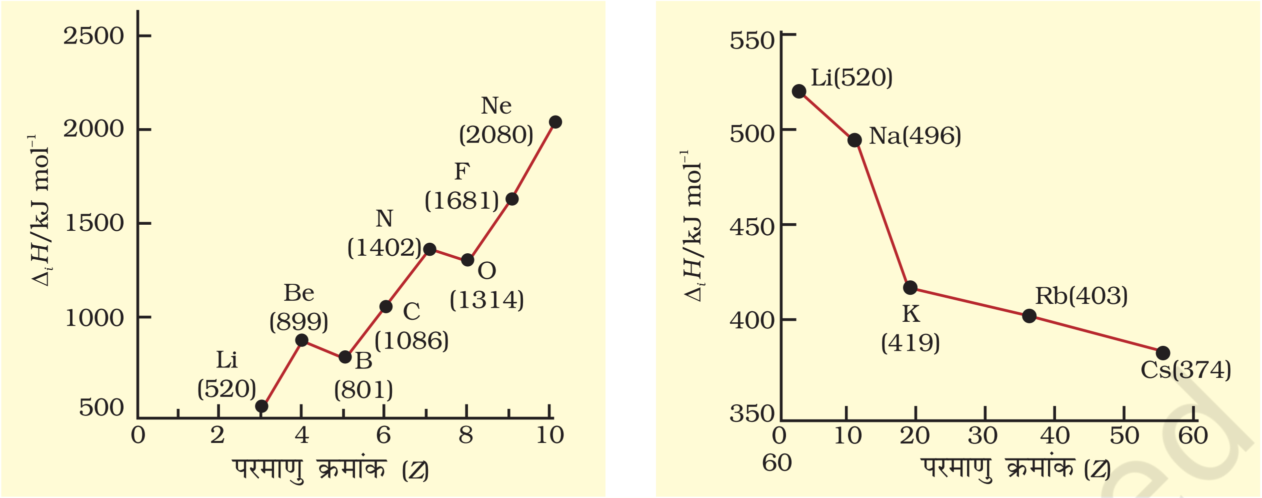
चित्र. 3.5 1 से 60 परमाणु-क्रमांकों वाले तत्त्वों के प्रक्रम आयनन ऐंथैल्पी के मात्रों में परिवर्तन

पर आधारित है– (i) नाभिक तथा इलेक्ट्रॉनों के मध्य आकर्षण और (ii) इलेक्ट्रॉनों के मध्य प्रतिकर्षण।

तत्त्वों में क्रोडीय इलेक्ट्रॉनों (core elctrons) की स्थिति नाभिक तथा संयोजी इलेक्ट्रॉन के बीच आ जाने के फलस्वरूप संयोजी इलेक्ट्रॉन नाभिक से परिरक्षित (shielded) या आवरित (Screened) हो जाता है। इस प्रभाव को **'परिरक्षण-प्रभाव' (shielding Effect)** या 'आवरण-प्रभाव' (Screening Effect) कहते हैं। आवरण-प्रभाव के कारण परमाणु के संयोजी इलेक्ट्रॉनों द्वारा अनुभव किया गया प्रभावी नाभिकीय आवेश (Effective Nuclear charge) नाभिक में उपस्थित वास्तविक नाभकीय आवेश (Actual Nuclear charge) से कम हो जाता है। उदाहरणार्थ– लीथियम का बाह्यतम 2s इलेक्ट्रॉन (संयोजी इलेक्ट्रॉन) उसके आंतरिक 1s क्रोड इलेक्ट्रॉनों द्वारा आवरण-प्रभाव का अनुभव करता है। फलस्वरूप लीथियम का संयोजी इलेक्ट्रॉन वास्तविक +3 धनावेश से कम प्रभाव का धनावेश अनुभव करेगा। आवरण-प्रभाव उस परिस्थिति में अत्यधिक प्रभावी होता है, जब आंतरिक कोश के कक्षक पूर्ण रूप से भरे होते हैं। इस प्रकार की स्थिति हम क्षारीय धातुओं में पाते हैं, जिसमें एकाकी ns^1 इलेक्ट्रॉन (n = बाह्यतम कोश) से पहले कोश में उत्कृष्ट गैस का इलेक्ट्रॉन-विन्यास होता है।

जब हम द्वितीय आवर्त में लीथियम से फ्लुओरीन की ओर बढ़ते हैं, तब क्रमश: इलेक्ट्रॉन एक ही मुख्य क्वांटम ऊर्जा-स्तर के कक्षकों में भरते हैं तथा नाभिक पर आंतरिक क्रोड इलेक्ट्रॉनों (Inner Core Electrons) द्वारा डाले गए आवरण-प्रभाव में इतनी वृद्धि नहीं होती कि नाभिक तथा इलेक्ट्रॉन के बीच बढ़ते हुए आकर्षण को पूरित (compen-

© NCERT not to be republished



3.6 (क) 3.6 (ख)

Fig. 3.6* (क) *द्वितीय आवर्त के तत्त्वों के प्रथम आयनन एंथैल्पी मान, उन तत्त्वों के परमाणु-क्रमांक का फलन (ख) क्षारीय धातुओं के प्रथम आयनन एंथैल्पी मान उनके परमाणु का फलन

sate) कर सके। ऐसी परिस्थिति में बढ़ते हुए नाभिकीय आवेश द्वारा बाह्यतम इलेक्ट्रॉन पर डाला गया आकर्षण-प्रभाव आवरण-प्रभाव की तुलना में अधिक हो जाता है। फलस्वरूप बाह्यतम इलेक्ट्रॉन अधिक दृढ़ता से बंध जाते हैं तथा आवर्त में आगे बढ़ने पर तत्त्वों के आयनन एन्थैल्पी के मानों में वृद्धि होती जाती है। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर बाह्यतम इलेक्ट्रॉन नाभिक से अधिक दूरी पर रहते हैं तथा आंतरिक इलेक्ट्रॉन के कारण नाभिक पर आवरण- प्रभाव अधिक होता है। ऐसी दशा में वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर नाभिकीय आवेश की तुलना में आवरण-प्रभाव अधिक महत्त्वपूर्ण हो जाता है। इस कारण बाह्यतम इलेक्ट्रॉन को निकालने के लिए कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है तथा वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर तत्त्वों के आयनन एन्थैल्पी का मान घटता जाता है।

चित्र 3.6 (क) से स्पष्ट है कि बोरॉन (Z = 5) के प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान बेरिलियम (Z = 4) के प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मान से कम है, जबकि बोरॉन का नाभिकीय आवेश अधिक है। जब हम एक ही मुख्य क्वांटम ऊर्जा-स्तर पर विचार करते हैं, तो *s*-इलेक्ट्रॉन *p*-इलेक्ट्रॉन की तुलना में नाभिक की ओर अधिक आकर्षित रहता है। बेरिलियम में बाह्यतम इलेक्ट्रॉन, जो अलग किया जाएगा, वह *s*-इलेक्ट्रॉन होगा, जबकि बोरॉन में बाह्यतम इलेक्ट्रॉन (जो अलग किया जाएगा, वह) *p* – इलेक्ट्रॉन होगा। उल्लेखनीय है कि नाभिक की ओर 2*s*-इलेक्ट्रॉन का भेदन (penetration) 2*p*- इलेक्ट्रॉन की तुलना में अधिक होता है। इस प्रकार बोरॉन का 2*p*-इलेक्ट्रॉन बेरिलियम के 2*s*-इलेक्ट्रॉन की तुलना में आंतरिक क्रोड इलेक्ट्रॉनों द्वारा अधिक परिरक्षित (Shielded) होता है। अतः बेरिलियम के 2*s*- इलेक्ट्रॉन की तुलना में बोरॉन का 2*p*- इलेक्ट्रॉन अधिक आसानी से पृथक् हो जाता है। अतः बेरिलियम की तुलना में बोरॉन के प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान कम होगा। दूसरी अनियमितता हमें ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन के प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मानों में देखने को मिलती है। ऑक्सीजन के लिए प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान नाइट्रोजन के प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मान से कम है। इसका कारण यह है कि नाइट्रोजन में तीनों बाह्यतम 2*p*-इलेक्ट्रॉन विभिन्न *p*-कक्षकों में वितरित है (हुंड का नियम), जबकि ऑक्सीजन के चारों 2*p*-इलेक्ट्रॉनों में से दो 2*p*-इलेक्ट्रॉन एक ही 2*p*-आर्बिटल में हैं। फलतः इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण बढ़ जाता है। फलस्वरूप नाइट्रोजन के तीनों 2*p*-इलेक्ट्रॉनों में से एक इलेक्ट्रॉन को पृथक् करने की बजाय ऑक्सीजन के चारों 2*p*-इलेक्ट्रॉनों में से चौथे इलेक्ट्रॉन को अलग करना आसान हो जाता है।

उदाहरण 3.6

तीसरे आवर्त के तत्त्वों Na, Mg और Si की प्रथम आयनन एन्थैल्पी $\Delta_i H$ का मान क्रमशः 496, 737 और 786 kJ mol^{-1} है। पूर्वानुमान कीजिए कि ऐलुमीनियम का प्रथम $\Delta_i H$ मान 575 या 760 kJ mol^{-1} में से किसके अधिक पास होगा, इसका उचित कारण बताइए।

© NCERT not to be republished

हल

यह 575 kJ mol^{-1} के अधिक पास होगा। ऐलुमीनियम का मान मैग्नीशियम के मान से कम होना चाहिए, क्योंकि नाभिक से $3p$– इलेक्ट्रॉन $3s$– इलेक्ट्रॉनों के द्वारा परिरक्षित होते हैं।

(घ) इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी

जब कोई उदासीन गैसीय परमाणु (X) इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर ऋणायन (anion) में परिवर्तित होता है, तो इस प्रक्रम में हुए एन्थैल्पी परिवर्तन को उस तत्त्व की 'इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी' ($\Delta_{eg}H$) कहते हैं। यह एन्थैल्पी इस तथ्य की माप कही जा सकती है कि किस सरलता से परमाणु इलेक्ट्रॉन को ग्रहण करके ऋणायन बना लेता है। यह समीकरण 3.3 में दर्शाया गया है–

$$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g) \qquad (3.3)$$

परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने का प्रक्रम ऊष्माक्षेपी (exothermic) अथवा ऊष्माशोषी (endothermic) होगा, यह तत्त्व के स्वभाव पर निर्भर करता है। बहुत-से तत्त्व जब इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं, तब ऊर्जा निर्मुक्त होती है। ऐसी अवस्था में इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी ऋणात्मक होगी। उदाहरणार्थ– 17वें वर्ग के तत्त्वों (हैलोजन) की इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान अत्यधिक ऋणात्मक होता है। इसका कारण यह है कि मात्र एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके वे स्थायी उत्कृष्ट गैस का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं। इसी तरह उत्कृष्ट गैसों की इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान अत्यधिक धनात्मक होता है, क्योंकि इलेक्ट्रॉन को वर्तमान क्वांटम स्तर से अगले क्वांटम स्तर में प्रवेश करना पड़ता है जो बहुत ही अस्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा। उल्लेखनीय है कि उत्कृष्ट गैसों के पहले जो तत्त्व आवर्त सारणी में दाईं तरफ ऊपर की ओर स्थित हैं, उनके लिए इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान अत्यधिक ऋणात्मक होता है।

आयनन एन्थैल्पी की तुलना में इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी के परिवर्तन का क्रम कम नियमित है। सामान्य नियम के अनुसार आवर्त सारणी के आवर्त में जब हम दाईं तरफ बढ़ते हैं, तब बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी अधिक ऋणात्मक होती है। आवर्त सारणी में बाईं से दाईं ओर जाने पर प्रभावी नाभिकीय आवेश में वृद्धि होती है। फलस्वरूप छोटे परमाणु में इलेक्ट्रॉन का जोड़ना सरल होता है, क्योंकि प्रविष्ट हुआ इलेक्ट्रॉन धनावेशित नाभिक के सन्निकट होगा। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान कम ऋणात्मक होता जाता है, क्योंकि परमाणु आकार बढ़ता है तथा प्रविष्ट हुआ इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर होगा। इसी प्रकार की प्रवृत्ति सामान्यतया आवर्त सारणी में देखने को मिलती है। (सारणी 3.7) यहाँ पर इस तथ्य का उल्लेख करना महत्त्वपूर्ण है कि ऑक्सीजन तथा फ्लुओरीन के लिए इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान क्रमशः उन्हीं के वर्गों में आगे वाले तत्त्वों से कम ऋणात्मक है। इसका स्पष्टीकरण इस प्रकार है–जब ऑक्सीजन तथा फ्लुओरीन परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन प्रवेश करते हैं, तब ग्रहण किया गया इलेक्ट्रॉन निम्न क्वांटम संख्या वाले ऊर्जा स्तर (n = 2) में प्रवेश करता है। इस प्रकार इसी क्वांटम ऊर्जा स्तर में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों द्वारा अधिक प्रतिकर्षण होता है। क्वांटम स्तर $n = 3$ (S या Cl) में प्रवेश कराया गया

सारणी 3.7 मुख्य वर्ग के कुछ तत्त्वों की इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी* (kJ mol^{-1})

वर्ग 1	$\Delta_{eg}H$	वर्ग 16	$\Delta_{eg}H$	वर्ग 17	$\Delta_{eg}H$	वर्ग 0	$\Delta_{eg}H$
H	– 73					**He**	+ 48
Li	– 60	**O**	– 141	**F**	– 328	**Ne**	+ 116
Na	– 53	**S**	– 200	**Cl**	– 349	**Ar**	+ 96
K	– 48	**Se**	– 195	**Br**	– 325	**Kr**	+ 96
Rb	– 47	**Te**	– 190	**I**	– 295	**Xe**	+ 77
Cs	– 46	**Po**	– 174	**At**	– 270	**Rn**	+ 68

**बहुत सी पुस्तकों में रासायनिक प्रक्रम 3.3 में दर्शाए गए एन्थैल्पी परिवर्तन के ऋणात्मक मान को इलेक्ट्रॉन-बंधुता (Electron Affinity) (A_e) के रूप में परिभाषित किया गया है। परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने पर जब ऊर्जा निर्मुक्त होती है, तब इलेक्ट्रॉन बंधुता को धनात्मक दर्शाया जाता है, जो ऊष्मागतिक की परिपाटी के विपरीत है। यदि किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन देने के लिए बाहर से ऊर्जा देनी पड़ती है, तब इलेक्ट्रॉन बंधुता को ऋणात्मक दर्शाया जाता है। इलेक्ट्रॉन-बंधुता को परम शून्य पर परिभाषित किया जाता है।*

© NCERT not to be republished

इलेक्ट्रॉन, दिक्स्थान (space) में अधिक स्थान घेरता है। इस प्रकार इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण बहुत कम हो जाता है।

उदाहरण 3.7

P,S,Cl तथा F में से किसकी अधिकतम ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी तथा किसकी न्यूनतम इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी होगी? व्याख्या कीजिए।

हल

आवर्त में बाईं से दाईं ओर बढ़ने पर इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी अधिक ऋणात्मक तथा वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर कम ऋणात्मक होती है। $3p$-कक्षक (जो बड़ा है) उसमें इलेक्ट्रॉन प्रवेश कराने की तुलना में जब $2p$-कक्षक में इलेक्ट्रॉन प्रवेश कराया जाता है, तब इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण अधिक होता है। अत: सर्वाधिक ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी क्लोरीन की होगी तथा सबसे कम इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी फॉस्फोरस की होगी।

(च) विद्युत् ऋणात्मकता

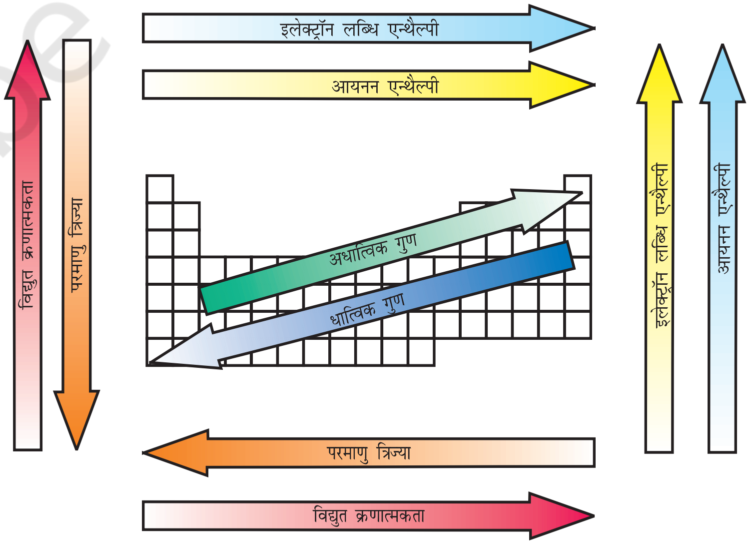
परमाणु के रासायनिक यौगिक में सहसंयोजक आबंध के इलेक्ट्रॉन युग्म को अपनी ओर आकर्षित करने की योग्यता का गुणात्मक माप विद्युत् ऋणात्मकता है। आयनन एन्थैल्पी और इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी को मापा जा सकता है, किंतु विद्युत् ऋणात्मकता मापने योग्य नहीं है। फिर भी तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता के लिए कई संख्या-सूचक पैमाने (जैसे– पॉलिंग पैमाना, मुलिकन ज़फे पैमाना, अलर्ड राचो पैमाना आदि) का विकास हुआ है। पॉलिंग पैमाना सबसे ज्यादा उपयोग में आता है। अमेरिकी वैज्ञानिक लीनियस पॉलिंग ने सन् 1922 में फ्लुओरीन की विद्युत् ऋणात्मकता को 4.0 आँका। इस तत्त्व की इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करने की क्षमता सबसे अधिक है। कुछ तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता के मान सारणी 3.8 (अ) में दिएगए हैं।

इलेक्ट्रॉन ऋणात्मकता किसी दिए गए तत्त्व के लिए स्थिर नहीं है: इसका मान इस बात पर निर्भर करता है कि यह तत्त्व किस दूसरे तत्त्व से जुड़ा है। हालाँकि यह मापने योग्य राशि नहीं है, फिर भी दो परमाणु आपस में किस प्रकार के बल से जुड़े हैं, इसकी प्रागुक्ति करने का आधार देती है, जिसके बारे में आप आगे जानेंगे।

साधारणतया विद्युत्-ऋणात्मकता आवर्त सारणी में आवर्त में बाईं से दाईं तरफ (Li से F) जाने पर बढ़ती है तथा वर्ग में नीचे (F से At) जाने पर कम होती है। यह प्रवृत्ति कैसे समझाई जाए? क्या विद्युत्-ऋणात्मकता को परमाणु त्रिज्या से संबंधित माना जा सकता है, जो आवर्त में बाईं से दाईं ओर जाने पर घटती है तथा वर्ग में नीचे जाने पर बढ़ती है। आवर्त में परमाणु त्रिज्या के कम होने से संयोजी इलेक्ट्रॉनों और नाभिक में आर्कषण बढ़ता है तथा विद्युत्-ऋणात्मकता बढ़ती है। इसी आधार पर जब हम वर्ग में नीचे जाते हैं, तो जैसे-जैसे परमाणु त्रिज्या बढ़ती है, वैसे-वैसे विद्युत्-ऋणात्मकता कम होती जाती है। यह प्रवृत्ति आयनन एन्थैल्पी के समान है।

अब आप विद्युत् ऋणात्मकता एवं परमाणु त्रिज्या का संबंध जान गए होंगे। क्या अब आप विद्युत् ऋणात्मकता और अधातुओं के बीच संबंध की कल्पना कर सकते हैं?

अधातु तत्त्वों में इलेक्ट्रॉन लब्धि की प्रबल प्रवृत्ति होती है। इसीलिए विद्युत्-ऋणात्मकता का सीधा संबंध अधातु तत्त्वों के गुणधर्मों से है। इस प्रकार आवर्त में तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता बढ़ने के साथ ही अधातु गुणधर्मों में वृद्धि होती है (या धातु गुणधर्मों में कमी होती है)। इसी प्रकार वर्गों में नीचे जाने पर तत्त्वों की विद्युत्-ऋणात्मकता कम होने से अधातु



चित्र 3.7 आवर्त सारणी में तत्त्वों की आवर्त प्रवृत्ति

© NCERT not to be republished

सारणी 3.8 (क) विद्युत्-ऋणात्मकता का मान (पॉलिंग पैमाना)

परमाणु (आवर्त II)	Li	Be	B	C	N	O	F
विद्युत्-ऋणात्मकता	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
परमाणु (आवर्त III)	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
विद्युत्-ऋणात्मकता	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0

सारणी 3.8 (ख) विद्युत्-ऋणात्मकता का मान (पॉलिंग पैमाना)

परमाणु (वर्ग I)	विद्युत्-ऋणात्मकता का मान	परमाणु (वर्ग 17)	विद्युत्-ऋणात्मकता का मान
Li	1.0	F	4.0
Na	0.9	Cl	3.0
K	0.8	Br	2.8
Rb	0.8	I	2.5
Cs	0.7	At	2.2

गुणधर्मों में कमी आती है (या धातु गुणधर्मों में वृद्धि होती है)।

इन सभी आवर्त प्रवृत्तियों को संक्षेप में चित्र 3.7 में दर्शाया है।

3.7.2 रासायनिक गुणधर्मों में आवर्त प्रवृत्ति

तत्त्वों के रासायनिक गुणधर्मों में बहुत सारी प्रवृत्तियाँ (जैसे– विकर्ण संबंध (diagonal relationship), अक्रिय युग्म प्रभाव (Inert pair effect), लैंथेनॉयड संकुचन प्रभाव (effect of lanthanoid contraction) इत्यादि पर चर्चा हम आगामी एककों में करेंगे। इस भाग में तत्त्वों की संयोजकता में आवर्तिता एवं दूसरे आवर्त में (Li से F तक) असामान्य गुणधर्मों का अध्ययन हम करेंगे।

(क) संयोजकता में आवर्तिता या ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

संयोजकता तत्त्वों का महत्त्वपूर्ण गुणधर्म है। इसे तत्त्व के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर समझा जा सकता है। निरूपक तत्त्वों (Representative Elements) की संयोजकता सामान्यतया (हालाँकि आवश्यक नहीं है) उस तत्त्व के बाह्यतम कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर होती है या आठ की संख्या में से बाह्यतम इलेक्ट्रॉनों की संख्या घटाने पर जो संख्या प्राप्त होती है, वही उस तत्त्व की संयोजकता कहलाती है। संयोजकता के स्थान पर अब ऑक्सीकरण अवस्था पद का प्रयोग होता है। ऐसे दो यौगिकों पर विचार करते हैं, जिनमें ऑक्सीजन है OF_2 और Na_2O। इन यौगिकों में तीन तत्त्व शामिल हैं, जिनकी विद्युत्-ऋणात्मकता का क्रम F>O>Na है। फ्लुओरीन का बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $2s^2 2p^5$ है। इसका प्रत्येक परमाणु OF_2 अणु में ऑक्सीजन के एक इलेक्ट्रॉन के साथ संयोजन करता है, फ्लुओरीन की ऑक्सीकरण अवस्था -1 है, क्योंकि इस अणु में दो फ्लुओरीन परमाणु है ऑक्सीजन का बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $2s^2\ 2p^4$ है। यह फ्लुओरीन परमाणु साथ दो इलेक्ट्रॉनों का संयोजन करता है। इसीलिए इसकी ऑक्सीकरण अवस्था +2 है। Na_2O अणु में ऑक्सीजन परमाणु अधिक विद्युत् ऋणात्मक होने के कारण इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है तथा प्रत्येक सोडियम परमाणु एक इलेक्ट्रॉन देता है। अत: ऑक्सीजन ऑक्सीकरण अवस्था –2 को दर्शाता है। दूसरी ओर सोडियम (जिसका बाह्य इलेक्ट्रॉन विन्यास $3s^1$ है) एक इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन को देता है और इस प्रकार इसकी ऑक्सीकरण अवस्था +1 है। इलेक्ट्रॉन ऋणात्मकता का ध्यान रखते हुए एक विशेष यौगिक में तत्त्व के किसी परमाणु द्वारा अन्य परमाणु के आवेश की संख्या ग्रहण करने को उसकी 'ऑक्सीकरण अवस्था' कहते हैं।

हाइड्राइड तथा ऑक्साइड में तत्त्वों की संयोजकता की आवर्त प्रवृत्ति (Periodic Trend) को सारणी 3.9 में दर्शाया गया है। तत्त्वों के रासायनिक व्यवहार में इस तरह की आवर्त प्रकृतियों को इस पुस्तक में अन्यत्र भी चर्चा की गई है। बहुत

© NCERT not to be republished

समूह	1	2	13	14	15	16	17	18
संयांजी इलेक्ट्रॉन की संख्या	1	2	3	4	5	6	7	8
संयोजकता	1	2	3	4	3,5	2,6	1,7	0,8

से तत्त्व ऐसे भी हैं, जो परिवर्ती संयोजकता (Variable Valency) प्रदर्शित करते हैं। परिवर्ती संयोजकता संक्रमण तत्त्वों एवं ऐक्टीनॉयड तत्त्वों का एक विशेष अभिलक्षण है। इसका अध्ययन हम बाद में करेंगे।

उदाहरण 3.8

आवर्त सारणी का उपयोग करते हुए, निम्नलिखित युग्मों वाले तत्त्वों के संयोग से बने यौगिकों के अणु-सूत्र की प्रागुक्ति (prediction) कीजिए– (क) सिलिकॉन एवं ब्रोमीन और (ख) ऐलुमिनियम तथा सल्फर

हल

(क) सिलिकॉन आवर्त सारणी के 14वें वर्ग का तत्त्व है, जिसकी संयोजकता 4 है। ब्रोमीन, जो 17वें वर्ग (हैलोजन परिवार) का सदस्य है, की संयोजकता 1 है। अत: यौगिक का अणुसूत्र $SiBr_4$ होगा।

(ख) आवर्त सारणी में 13वें वर्ग का तत्त्व ऐलुमिनियम है, जिसकी संयोजकता 3 है। सल्फर 16वें वर्ग का तत्त्व है, जिसकी संयोजकता 2 है। अत: ऐलुमिनियम तथा सल्फर से बने यौगिक का अणु सूत्र Al_2S_3 होगा।

(ख) द्वितीय आवर्त के तत्त्वों के गुणधर्मों में असंगतता

प्रत्येक वर्ग के प्रथम तत्त्व वर्ग 1 (लीथियम), वर्ग 2 (बेरिलियम) और वर्ग 13-17 (बोरॉन से फ्लुओरीन) अपने वर्ग के अन्य सदस्यों से अनेक पहलुओं में भिन्न हैं। उदाहरणार्थ– लीथियम अन्य क्षारीय धातुओं से तथा बेरिलियम अन्य क्षारीय मृदा धातुओं से भिन्न यौगिक बनाते हैं, जिनमें निश्चित तौर पर सहसंयोजक बंध होते हैं, जबकि अन्य सदस्य प्रधानतया आयनिक यौगिक बनाते हैं। वास्तव में लीथियम तथा बेरिलियम क्रमश: अगले वर्गों के द्वितीय तत्त्व (जैसे– मैगनीशियम और ऐलुमिनियम) से अधिक मिलते है। आवर्त गुणधर्मों में इस तरह की तुल्यता को 'विकर्ण संबंध' (Diagonal Relationship) कहते हैं।

s- और *p*-ब्लॉक के तत्त्वों के समूह में अन्य सदस्यों की तुलना में प्रथम तत्त्व के भिन्न रासायनिक व्यवहार के क्या कारण हो सकते हैं? इनका असामान्य व्यवहार इन कारणों से होता है– तत्त्वों का छोटा आकार, अधिक आवेश/त्रिज्या अनुपात तथा अधिक विद्युत्-ऋणात्मकता वर्गों के प्रथम सदस्य में सिर्फ चार संयोजक कक्षक ($2s$ और $2p$) बंध बनाने के लिए प्राप्य होते हैं, जबकि वर्गों के द्वितीय सदस्य हेतु 9 संयोजक कक्षक होते हैं ($3s$, $3p$, $3d$)। फलस्वरूप हर वर्ग के प्रथम सदस्य के लिए अधिकतम सहसंयोजकता चार है। उदाहरणार्थ– बोरान केवल $[BF_4]^-$ बना सकता है, जबकि वर्ग के अन्य सदस्य अपने संयोजक कोश का विस्तार इलेक्ट्रॉनों के चार से अधिक जोड़ों को स्थान देने के लिए कर सकते हैं। उदाहरणार्थ– ऐलुमिनियम $[AlF_6]^{3-}$ बनाता है। इतना ही नहीं, *p*- ब्लॉक

सारणी 3.9 यौगिकों के सूत्रों द्वारा दर्शाए गए तत्त्वों की संयोजकता में आवर्त-प्रवृत्ति

समूह	1	2	13	14	15	16	17
हाइड्राइड का सूत्र	LiH NaH KH	 CaH_2	B_2H_6 AlH_3	CH_4 SiH_4 GeH_4 SnH_4	NH_3 PH_3 AsH_3 SbH_3	H_2O H_2S H_2Se H_2Te	HF HCl HBr HI
ऑक्साइड का सूत्र	Li_2O Na_2O K_2O	MgO CaO SrO BaO	B_2O_3 Al_2O_3 Ga_2O_3 In_2O_3	CO_2 SiO_2 GeO_2 SnO_2 PbO_2	N_2O_3, N_2O_5 P_4O_6, P_4O_{10} As_2O_3, As_2O_5 Sb_2O_3, Sb_2O_5 Bi_2O_3 –	 SO_3 SeO_3 TeO_3 –	– Cl_2O_7 – –

© NCERT not to be republished

गुण	तत्त्व		
धात्विक त्रिज्या M/ pm	**Li**	**Be**	**B**
	152	111	88
	Na	**Mg**	**Al**
	186	160	143
आयनी त्रिज्या M^{n+} / pm	**Li**	**Be**	
	76	31	
	Na	**Mg**	
	102	72	

के तत्त्वों में समूहों के प्रथम सदस्य स्वयं से एवम् द्वितीय आवर्त के अन्य सदस्यों से $p_\pi - p_\pi$ बंध बनाने की प्रबल योग्यता रखते हैं (जैसे–C = C, C ≡ C, N = N, N ≡ N, C = N, C ≡ N), जबकि वर्गों के उत्तरवर्ती सदस्य ऐसा नहीं कर पाते हैं।

उदाहरण 3.9

क्या ऐलुमिनियम के यौगिक $Al\ [Cl(H_2O)_5]^{2+}$ में ऐलुमिनियम की ऑक्सीकरण अवस्था (oxidation state) और सहसंयोजकता समान है?

हल

ऐलुमिनियम की ऑक्सीकरण अवस्था +3 और सहसंयोजकता 6 है।

3.7.3 रासायनिक अभिक्रियाशीलता तथा आवर्तिता

हमने कुछ मौलिक गुणों (जैसे–परमाणु एवम् आयनन त्रिज्या, आयनन एन्थैल्पी, इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी और संयोजकता) में आवर्त प्रवृत्ति का अध्ययन किया। अब तक हम यह जान गए हैं कि आवर्तिता इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से संबंधित है। भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास की अभिव्यक्ति है। तत्त्वों के इन मौलिक गुणों और रासायनिक गुणों में संबंध खोजने की कोशिश अब हम करेंगे।

हम जानते हैं कि आवर्त में बाईं से दाईं ओर जाने पर परमाणु एवं आयनिक त्रिज्या घटती है। फलस्वरूप आवर्त में आयनन एन्थैल्पी साधारणतया बढ़ती है (कुछ अपवादों को छोड़कर, जिसका विवरण भाग 3.7.1–क में दिया है) तथा इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी और अधिक ऋणात्मक हो जाती है। आवर्त में सबसे बाईं ओर स्थित तत्त्व की आयनन एन्थैल्पी सबसे कम है और सबसे दाईं ओर के तत्त्व की इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी सबसे अधिक ऋणात्मक है। (**नोट– उत्कृष्ट गैसों में पूर्णतः भरे कोश होते हैं। उनकी इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी का मान धनात्मक होता है**)। आवर्त सारणी में दोनों छोरों पर सबसे अधिक और मध्य में सबसे कम रासायनिक क्रियाशीलता होती है। इस प्रकार सबसे बाईं ओर अधिकतम रासायनिक क्रियाशीलता (क्षारीय धातुओं में) इलेक्ट्रॉन खोकर धनायन बनाकर प्रदर्शित होती है और सबसे दाईं ओर (हैलोजन परिवार) इलेक्ट्रॉन प्राप्त कर ऋणायन बनाकर प्रदर्शित होती है। इस गुण का संबंध तत्त्वों के अपचयन तथा उपचयन व्यवहार से करेंगे, जिसे आप बाद में पढ़ेंगे। तत्त्वों की धात्विक तथा अधात्विक विशेषता का इससे सीधा संबंध है। आवर्त में बाईं ओर से दाईं ओर जाने पर धात्विक गुण में कमी और अधात्विक गुण में बढ़ोतरी होती है। तत्त्वों की रासायनिक क्रियाशीलता उनकी ऑक्सीजन और हैलोजन से क्रिया कराकर प्रदर्शित की जा सकती है। यहाँ ऑक्सीजन से तत्त्वों की अभिक्रिया पर हम विचार करेंगे। आवर्त के दोनों किनारों के तत्त्व ऑक्सीजन से सरलतापूर्वक संयोग करके ऑक्साइड बनाते हैं। सबसे बाईं ओर के तत्त्वों के साधारण ऑक्साइड सबसे अधिक क्षारीय होते हैं (उदाहरणार्थ– Na_2O) और जो सबसे दाईं ओर हैं, उनके ऑक्साइड सबसे अम्लीय (उदाहरणार्थ– Cl_2O_7) तथा मध्य के तत्त्वों के ऑक्साइड उभयधर्मी (उदाहरणार्थ– Al_2O_3, As_2O_3) या उदासीन (उदाहरणार्थ– CO, NO, N_2O) होते हैं। उभयधर्मी (amphoteric) ऑक्साइड क्षारों के साथ अम्लीय और अम्लों के साथ क्षारीय व्यवहार करते हैं, जबकि उदासीन ऑक्साइड में अम्ल या क्षार का गुण नहीं होता है।

उदाहरण 3.10

जल से रासायनिक अभिक्रिया द्वारा दर्शाएं कि Na_2O एक क्षारीय एवं Cl_2O_7 एक अम्लीय ऑक्साइड है।

हल

Na_2O जल से अभिक्रिया करके प्रबल क्षार बनाता है, जबकि Cl_2O_7 प्रबल अम्ल बनाता है।

$$2Na + H_2O \rightarrow 2NaOH$$

$$Cl_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HClO_4$$

क्षारीय या अम्लीय गुण का परीक्षण आप लिटमस पत्र से कर सकते हैं।

© NCERT not to be republished

निरूपक तत्त्वों की तुलना में संक्रमण धातुओं ($3d$ श्रेणी) का आवर्त में परमाणु त्रिज्या का परिवर्तन बहुत कम है। परमाणु त्रिज्या में परिवर्तन आंतरिक संक्रमण धातुओं ($4f$ श्रेणी) के लिए और भी कम है। आयनन एन्थैल्पी s- और p- ब्लॉक के तत्त्वों के मध्य है। परिणामस्वरूप ये तत्त्व वर्ग 1 और 2 की धातुओं की तुलना में कम विद्युत्धनीय हैं।

मुख्य वर्ग के तत्त्वों में उनके परमाणु-क्रमांक बढ़ने से सामान्यतया परमाणु तथा आयनी त्रिज्या बढ़ती है। फलतः धीरे-धारे आयनन एन्थैल्पी घटती है और इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी में नियमित कमी (कुछ अपवाद तीसरे आवर्त के तत्त्वों में हैं, जिन्हें भाग 3.7.1-घ में दर्शाया गया है।) होती है। इस प्रकार वर्ग में नीचे जाने पर धात्विक गुण बढ़ता है और अधात्विक गुण घटता है। इस प्रवृत्ति को उनके उपचयन तथा अपचयन के गुण से जोड़ा जा सकता है, जिसे आप बाद में पढ़ेंगे। संक्रमण तत्त्वों की प्रवृत्ति इसके विपरीत है। इसे हम परमाणु आकार और आयनन एन्थैल्पी से समझ सकते हैं।

सारांश

इस एकक में आपने आवर्त नियम और आवर्त सारणी के विकास का अध्ययन किया है। मेंडलीव आवर्त सारणी परमाणु द्रव्यमान पर आधारित थी। आधुनिक आवर्त सारणी में तत्त्वों की व्यवस्था उनके बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के क्रम में सात क्षैतिज पंक्तियों (आवर्त) और 18 ऊर्ध्वाधर स्तंभों (वर्ग या परिवार) में की है। आवर्त में परमाणु क्रमांक क्रमशः बढ़ता है, जबकि वर्ग में वह एक पैटर्न से बढ़ता है। एक वर्ग के तत्त्वों में समान संयोजी कोश (Valence Shell) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होता है। इसीलिए ये समान रासायनिक गुणधर्मों को दर्शाते हैं। एक ही आवर्त के तत्त्वों में बाईं से दाईं ओर जाने पर इलेक्ट्रॉनों की संख्या में वृद्धि होती है। अत: इनकी संयोजकता (Valencies) भिन्न होती है। आवर्त सारणी में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर चार प्रकार के तत्त्वों की पहचान की गई है। ये तत्त्व हैं– s- ब्लॉक तत्त्व, p- ब्लॉक तत्त्व, d- ब्लॉक तत्त्व तथा f- ब्लॉक तत्त्व। $1s$ कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होने के कारण आर्वत सारणी में हाइड्रोजन का स्थान अद्वितीय है। ज्ञात तत्त्वों में 78 प्रतिशत से अधिक संख्या धातुओं की है। अधातुओं की संख्या 20 प्रतिशत से कम है, जो आवर्त सारणी में दाईं ओर शीर्ष पर स्थित हैं। ऐसे तत्त्व, जो धातुओं और अधातुओं के सीमावर्ती हैं, अर्ध-धातुएं (Semi metals) या उप-धातुएं (Metaloids) कहलाते हैं (जैसे– Si, Ge, As)। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर तत्त्वों के धात्विक गुणों में वृद्धि होती है। बाईं से दाईं ओर जाने पर आवर्त में धात्विक गुण में कमी आती है। तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुण उनके परमाणु क्रमांक के साथ आवर्तित होते हैं।

तत्त्वों के परमाणु आकार, आयनन एन्थैल्पी, इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी, विद्युत् ऋणात्मकता तथा संयोजकता में आवर्तिता की प्रवृत्ति पाई जाती है। परमाणु त्रिज्या आवर्त में बाईं ओर से दाईं ओर जाने पर घटती है और वर्ग में परमाणु-क्रमांक बढ़ने पर बढ़ती है। आयनन एन्थैल्पी प्राय: आवर्त में परमाणु-क्रमांक बढ़ने पर बढ़ती है तथा वर्ग में नीचे जाने पर घटती है। विद्युत् ऋणात्मकता की भी यही प्रवृत्ति होती है। इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी साधारणतया आवर्त में दाईं ओर चलने पर और अधिक ऋणात्मक तथा वर्ग में नीचे जाने पर कम ऋणात्मक होती है। संयोजकता में भी आवर्तिता पाई जाती है। उदाहरण के तौर पर– निरूपक तत्त्वों में संयोजकता या तो बाह्यतम कक्षकों में इलेक्ट्रॉन की संख्या के बराबर अथवा आठ में से इन इलेक्ट्रॉनों की संख्या घटाकर ज्ञात की जाती है। रासायनिक क्रियाशीलता आवर्त के दोनों किनारों पर सबसे अधिक और मध्य में सबसे कम होती है। आवर्त में सबसे दाईं ओर रासायनिक अभिक्रियाशीलता इलेक्ट्रॉन को त्यागने की सुगमता (या कम आयनन एन्थैल्पी) के कारण होती है। अधिक क्रियाशील तत्त्व प्रकृति में स्वतंत्र अवस्था में नहीं मिलते। वे प्राय: यौगिकों के रूप में मिलते हैं। किसी आवर्त में बाईं ओर के तत्त्व क्षारीय ऑक्साइड बनाते हैं, जबकि दाईं ओर के तत्त्व अम्लीय ऑक्साइड बनाते हैं। जो तत्त्व मध्य में हैं, वे उभयधर्मी ऑक्साइड या उदासीन ऑक्साइड बनाते हैं।

© NCERT not to be republished

अभ्यास

3.1 आवर्त सारणी में व्यवस्था का भौतिक आधार क्या है?

3.2 मेंडलीव ने किस महत्त्वपूर्ण गुणधर्म को अपनी आवर्त सारणी में तत्त्वों के वर्गीकरण का आधार बनाया? क्या वे उसपर दृढ़ रह पाए?

3.3 मेंडलीव के आवर्त नियम और आधुनिक आवर्त नियम में मौलिक अंतर क्या है?

3.4 क्वांटम संख्याओं के आधार पर यह सिद्ध कीजिए कि आवर्त सारणी के छठवें आवर्त में 32 तत्त्व होने चाहिए।

3.5 आवर्त और वर्ग के पदों में यह बताइए कि Z=14 कहाँ स्थित होगा?

3.6 उस तत्त्व का परमाणु क्रमांक लिखिए, जो आवर्त सारणी में तीसरे आवर्त और 17वें वर्ग में स्थित होता है।

3.7 कौन से तत्त्व का नाम निम्नलिखित द्वारा दिया गया है?

(i) लॉरेन्स बर्कले प्रयोगशाला द्वारा

(ii) सी बोर्ग समूह द्वारा

3.8 एक ही वर्ग में उपस्थित तत्त्वों के भौतिक और रासायनिक गुणधर्म समान क्यों होते हैं?

3.9 'परमाणु त्रिज्या' और 'आयनी त्रिज्या' से आप क्या समझते हैं?

3.10 किसी वर्ग या आवर्त में परमाणु त्रिज्या किस प्रकार परिवर्तित होती है? इस परिवर्तन की व्याख्या आप किस प्रकार करेंगे?

3.11 समइलेक्ट्रॉनिक स्पीशीज़ से आप क्या समझते हैं? एक ऐसी स्पीशीज़ का नाम लिखिए, जो निम्नलिखित परमाणुओं या आयनों के साथ समइलेक्ट्रॉनिक होगी–

(i) F^-

(ii) Ar

(iii) Mg^{2+}

(iv) Rb^+

3.12 निम्नलिखित स्पीशीज़ पर विचार कीजिए–

N^{3-}, O^{2-}, F^-, Na^+, Mg^{2+} & Al^{3+}

(क) इनमें क्या समानता है?

(ख) इन्हें आयनी त्रिज्या के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

3.13 धनायन अपने जनक परमाणुओं से छोटे क्यों होते हैं और ऋणायनों की त्रिज्या उनके जनक परमाणुओं की त्रिज्या से अधिक क्यों होती है? व्याख्या कीजिए।

3.14 आयनन एन्थैल्पी और इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी को परिभाषित करने में विलगित गैसीय परमाणु तथा 'आद्य अवस्था' पदों की सार्थकता क्या है?

© NCERT not to be republished

3.15 हाइड्रोजन परमाणु में आद्य अवस्था में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा -2.18×10^{-18}J है। परमाणविक हाइड्रोजन की आयनन एन्थैल्पी J mol^{-1} के पदों में परिकलित कीजिए।

[संकेत – उत्तर प्राप्त करने के लिए मोल संकल्पना का उपयोग कीजिए।]

3.16 द्वितीय आवर्त के तत्त्वों में वास्तविक आयनन एन्थैल्पी का क्रम इस प्रकार है–$Li < B < Be < C < O < N < F < Ne$। व्याख्या कीजिए कि (i) Be की $\Delta_i H$, B से अधिक क्यों है?

(i) O की $\Delta_i H, N$ और F से कम क्यों है?

3.17 आप इस तथ्य की व्याख्या किस प्रकार करेंगे कि सोडियम की प्रथम आयनन एन्थैल्पी मैग्नीशियम की प्रथम आयनन एन्थैल्पी से कम है, किंतु इसकी द्वितीय आयनन एन्थैल्पी मैग्नीशियम की द्वितीय आयनन एन्थैल्पी से अधिक है।

3.18 मुख्य समूह तत्त्वों में आयनन एन्थैल्पी के किसी समूह में नीचे की ओर कम होने के कौन से कारक हैं?

3.19 वर्ग 13 के तत्त्वों की प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मान (KJ mol^{-1}) में इस प्रकार हैं–

B	Al	Ga	In	Tl
801	577	579	558	589

सामान्य से इस विचलन की प्रवृत्ति की व्याख्या आप किस प्रकार करेंगे?

3.20 तत्त्वों के निम्नलिखित युग्मों में किस तत्त्व की इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी अधिक ऋणात्मक होगी?

(i) O या F

(ii) F या Cl

3.21 आप क्या सोचते हैं कि O की द्वितीय इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी प्रथम इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी के समान धनात्मक, अधिक ऋणात्मक या कम ऋणात्मक होगी? अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

3.22 इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी और इलेक्ट्रॉन ऋणात्मकता में क्या मूल अंतर है?

3.23 सभी नाइट्रोजन यौगिकों में N की विद्युत् ऋणात्मकता पाऊलिंग पैमाने पर 3.0 है। आप इस कथन पर अपनी क्या प्रतिक्रिया देंगे?

3.24 उस सिद्धांत का वर्णन कीजिए, जो परमाणु की त्रिज्या से संबंधित होता है–

(i) जब वह इलेक्ट्रॉन प्राप्त करता है।

(ii) जब वह इलेक्ट्रॉन का त्याग करता है।

3.25 किसी तत्त्व के दो समस्थानिकों की प्रथम आयनन एन्थैल्पी समान होगी या भिन्न? आप क्या मानते हैं? अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

3.26 धातुओं और अधातुओं में मुख्य अंतर क्या है?

3.27 आवर्त सारणी का उपयोग करते हुए निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दीजिए–

(क) उस तत्त्व का नाम बताइए, जिसके बाह्य उप-कोश में पाँच इलेक्ट्रॉन उपस्थित हों।

(ख) उस तत्त्व का नाम बताइए, जिसकी प्रवृत्ति दो इलेक्ट्रॉनों को त्यागने की हो।

(ग) उस तत्त्व का नाम बताइए, जिसकी प्रवृत्ति दो इलेक्ट्रॉनों को प्राप्त करने की हो।

(घ) उस वर्ग का नाम बताइए, जिसमें सामान्य ताप पर धातु, अधातु, द्रव और गैस उपस्थित हों।

© NCERT not to be republished

3.28 प्रथम वर्ग के तत्त्वों के लिए अभिक्रियाशीलता का बढ़ता हुआ क्रम इस प्रकार है–

$Li < Na < K < Rb < Cs$; जबकि वर्ग 17 के तत्त्वों में क्रम

$F > Cl > Br > I$ है। इसकी व्याख्या कीजिए।

3.29 *s*–, *p*–, *d*– और *f*– ब्लॉक के तत्त्वों का सामान्य बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए।

3.30 तत्त्व, जिसका बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न है, का स्थान आवर्त सारणी में बताइए–

(i) $ns^2\ np^4$, जिसके लिए n=3 है।

(ii) $(n–1)\ d^2\ ns^2$, जब n=4 है तथा

(iii) $(n–2)f^7\ (n–1)\ d^1\ ns^2$, जब n=6 है।

3.31 कुछ तत्त्वों की प्रथम $\Delta_i H_1$ और द्वितीय $\Delta_i H_2$ आयनन एंथैल्पी (kJ mol^{-1} में) और इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी ($\Delta_{eg}H$) (kJ mol^{-1} में) निम्नलिखित है–

तत्त्व	ΔH_1	ΔH_2	$\Delta_{eg}H$
I	520	7300	–60
II	419	3051	–48
III	1681	3374	–328
IV	1008	1846	–295
V	2372	5251	+48
VI	738	1451	–40

ऊपर दिए गए तत्त्वों में से कौन-सी

(क) सबसे कम अभिक्रियाशील धातु है?

(ख) सबसे अधिक अभिक्रियाशील धातु है?

(ग) सबसे अधिक अभिक्रियाशील अधातु है?

(घ) सबसे कम अभिक्रियाशील अधातु है?

(ङ) ऐसी धातु है, जो स्थायी द्विअंगी हैलाइड (binary halide), जिनका सूत्र MX_2 (X = हैलोजन) है, बनाता है।

(च) ऐसी धातु, जो मुख्यत: MX (X = हैलोजन) वाले स्थायी सहसंयोजी हैलाइड बनाती है।

3.32 तत्त्वों के निम्नलिखित युग्मों के संयोजन से बने स्थायी द्विअंगी यौगिकों के सूत्रों की प्रगुक्ति कीजिए–

(क) लीथियम और ऑक्सीजन

(ख) मैगनीशियम और नाइट्रोजन

(ग) ऐलुमीनियम और आयोडीन

(घ) सिलिकॉन और ऑक्सीजन

(ङ) फॉस्फोरस और फ्लुओरीन

(च) 71वाँ तत्त्व और फ्लुओरीन

© NCERT not to be republished

3.33 आधुनिक आवर्त सारणी में आवर्त निम्नलिखित में से किसको व्यक्त करता है?

(क) परमाणु संख्या

(ख) परमाणु द्रव्यमान

(ग) मुख्य क्वांटम संख्या

(घ) दिगंशी क्वांटम संख्या

3.34 आधुनिक आवर्त सारणी के लिए निम्नलिखित के संदर्भ में कौन सा कथन सही नहीं है?

(क) p–ब्लॉक में 6 स्तंभ हैं, क्योंकि p–कोश के सभी कक्षक भरने के लिए अधिकतम 6 इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है।

(ख) d–ब्लॉक में 8 स्तंभ हैं, क्योंकि d–उप-कोश के कक्षक भरने के लिए अधिकतम 8 इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है।

(ग) प्रत्येक ब्लॉक में स्तंभों की संख्या उस उपकोश में भरे जा सकनेवाले इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर होती है।

(घ) तत्त्व के इलेक्ट्रॉन विन्यास को भरते समय अंतिम भरे जानेवाले इलेक्ट्रॉन का उप-कोश उसके द्विगंशी क्वांटम संख्या को प्रदर्शित करता है।

3.35 ऐसा कारक, जो संयोजकता इलेक्ट्रॉन को प्रभावित करता है, उस तत्त्व की रासायनिक प्रवृत्ति भी प्रभावित करता है। निम्नलिखित में से कौन सा कारक संयोजकता कोश को प्रभावित नहीं करता?

(क) संयोजक मुख्य क्वांटम संख्या *(n)*

(ख) नाभिकीय आवेश *(Z)*

(ग) नाभिकीय द्रव्यमान

(घ) क्रोड इलेक्ट्रॉनों की संख्या

3.36 सम इलेक्ट्रॉनिक स्पीशीज़ F^-, Ne और Na^+ का आकार इनमें से किससे प्रभावित होता है?

(क) नाभिकीय आवेश *(Z)*

(ख) मुख्य क्वांटम संख्या *(n)*

(ग) बाह्य कक्षकों में इलेक्ट्रॉन–इलेक्ट्रॉन अन्योन्य क्रिया

(घ) ऊपर दिए गए कारणों में से कोई भी नहीं, क्योंकि उनका आकार समान है।

3.37 आयनन एन्थैल्पी के संदर्भ में निम्नलिखित में से कौन सा कथन गलत है?

(क) प्रत्येक उत्तरोत्तर इलेक्ट्रॉन से आयनन एन्थैल्पी बढ़ती है।

(ख) क्रोड उत्कृष्ट गैस के विन्यास से जब इलेक्ट्रॉन को निकाला जाता है, तब आयनन एन्थैल्पी का मान अत्यधिक होता है।

(ग) आयनन एन्थैल्पी के मान में अत्यधिक तीव्र वृद्धि संयोजकता इलेक्ट्रॉनों के विलोपन को व्यक्त करता है।

(घ) कम n मानवाले कक्षकों से अधिक n मानवाले कक्षकों की तुलना में इलेक्ट्रॉनों को आसानी से निकाला जा सकता है।

© NCERT not to be republished

3.38 B, Al, Mg, K तत्त्वों के लिए धात्विक अभिलक्षण का सही क्रम इनमें कौन सा है?

(क) $B > Al > Mg > K$

(ख) $Al > Mg > B > K$

(ग) $Mg > Al > K > B$

(घ) $K > Mg > Al > B$

3.39 तत्त्वों B, C, N, F और Si के लिए अधातु अभिलक्षण का इनमें से सही क्रम कौन सा है?

(क) $B > C > Si > N > F$

(ख) $Si > C > B > N > F$

(ग) $F > N > C > B > Si$

(घ) $F > N > C > Si > B$

3.40 तत्त्वों F, Cl, O और N तथा ऑक्सीकरण गुणधर्मों के अधार पर उनकी रासायनिक अभिक्रियाशीलता का निम्नलिखित में से कौन सा तत्त्वों में है?

(क) $F > Cl > O > N$

(ख) $F > O > Cl > N$

(ग) $Cl > F > O > N$

(घ) $O > F > N > Cl$

© NCERT not to be republished

11084CH04

एकक 4

रासायनिक आबंधन तथा आण्विक संरचना
CHEMICAL BONDING AND MOLECULAR STRUCTURE

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप–

- रासायनिक आबंधन की कॉसेल लूइस अवधारणा को समझ सकेंगे;
- अष्टक नियम तथा इसकी सीमाओं की व्याख्या कर सकेंगे तथा साधारण अणुओं की लूइस संरचनाओं को लिख सकेंगे।
- विभिन्न प्रकार के आबंध बनने के कारण बता सकेंगे;
- वी. एस. ई. पी. आर सिद्धांत का विवरण दे सकेंगे तथा सरल अणुओं की ज्यामिति की प्रागुक्ति कर सकेंगे;
- सहसंयोजी आबंध के संयोजकता आबंध सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे;
- सहसंयोजक आबंधों के दिशात्मक गुणों की प्रागुक्ति कर सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार के उन संकरणों के बीच अंतर स्पष्ट कर सकेंगे, जिनमें *s*, *p* तथा *d* कक्षक सम्मिलित हों तथा अणुओं की आकृतियों को आरेखित कर सकेंगे;
- समनाभकीय द्विपरमाणुक अणुओं के आण्विक कक्षक सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे;
- हाइड्रोजन आबंध की संकल्पना की व्याख्या कर सकेंगे।

"वैज्ञानिक निरंतर नए यौगिकों की खोज कर रहे हैं, उनके तथ्यों को क्रम में व्यवस्थित कर रहे हैं, विद्यमान जानकारी के आधार पर उनकी व्याख्या की कोशिश कर रहे हैं, नए तथ्यों की व्याख्या करने के लिए प्रचलित धारणाओं को संशोधित कर रहे हैं या नए सिद्धांतों को विकसित कर रहे हैं।"

द्रव्य एक या विभिन्न प्रकार के तत्त्वों से मिलकर बना होता है। सामान्य स्थितियों में उत्कृष्ट गैसों के अलावा कोई अन्य तत्त्व एक स्वतंत्र परमाणु के रूप में विद्यमान नहीं होता हैं। परमाणुओं के समूह विशिष्ट गुणों वाली स्पीशीज़ के रूप में विद्यमान होते हैं। परमाणुओं के ऐसे समूह को 'अणु' कहते हैं। प्रत्यक्ष रूप में कोई बल अणुओं के घटक परमाणुओं को आपस में पकड़े रहता है। विभिन्न रासायनिक स्पीशीज़ में उनके अनेक घटकों (परमाणुओं, आयनों इत्यादि) को संलग्न रखनेवाले आकर्षण बल को 'रासायनिक आबंध' कहते हैं। चूँकि रासायनिक यौगिक विभिन्न तत्त्वों के परमाणुओं की भिन्न-भिन्न विधिओं से संयुक्त होने के परिणामस्वरूप बनते हैं, अत: इससे कई प्रश्न उत्पन्न होते हैं। परमाणु संयुक्त क्यों होते हैं? केवल कुछ संयोजन ही संभव क्यों हैं? क्यों कुछ परमाणु संयुक्त होते हैं, जबकि कुछ अन्य ऐसा नहीं होते हैं? अणुओं की निश्चित आकृतियाँ क्यों होती हैं? इन सभी प्रश्नों के उत्तर देने के लिए समय-समय पर विभिन्न सिद्धांत सामने आए हैं। ये हैं कॉसेल-लूइस सिद्धांत, संयोजकता कक्ष इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (वी.एस.ई.पी.आर) सिद्धांत, संयोजकता आबंध सिद्धांत तथा आण्विक कक्षक सिद्धांत।

संयोजकता के विभिन्न सिद्धांतों का विकास तथा रासायनिक आबंधों की प्रकृति की व्याख्या का सीधा संबंध वास्तव में परमाणु-संरचना तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा आवर्त सारणी को समझने से रहा है। प्रत्येक निकाय अधिक स्थायी होने का प्रयास करता है। यह आबंधन स्थायित्व पाने के लिए ऊर्जा को कम करने का प्राकृतिक तरीका है।

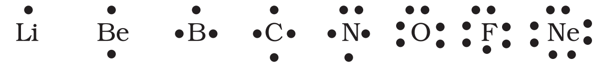
© NCERT not to be republished

4.1 रासायनिक आबंधन की कॉसेल–लूइस अवधारणा

इलेक्ट्रॉनों द्वारा रासायनिक आबंधों के बनने की व्याख्या के लिए कई प्रयास किए गए, लेकिन सन् 1916 में कॉसेल और लुइस स्वतंत्र रूप से संतोषजनक व्याख्या देने में सफल हुए। उन्होंने सर्वप्रथम संयोजकता (Valence) की तर्क संगत व्याख्या की। यह व्याख्या उत्कृष्ट गैसों की अक्रियता पर आधारित थी।

लूइस परमाणुओं को एक धन आवेशित अष्टि (आंतरिक इलेक्ट्रॉन एवं नाभिकयुक्त) तथा बाह्य कक्षकों के रूप में निरूपित किया। बाह्य कक्षकों में अधिकतम आठ इलेक्ट्रॉन समाहित हो सकते हैं। उसने यह भी माना कि ये आठों इलेक्ट्रॉन घन के आठों कोनों पर उपस्थित होते हैं, जो केंद्रीय अष्टि को चारों तरफ से घेरे रहते हैं। इस प्रकार सोडियम के बाह्य कक्ष में उपस्थित एकल इलेक्ट्रॉन घन के एक कोने पर स्थित रहता है, जबकि उत्कृष्ट गैसों में घन के आठों कोनों पर एक-एक इलेक्ट्रॉन उपस्थित रहते हैं। इलेक्ट्रॉनों का यह अष्टक एक विशेष स्थायी विन्यास निरूपित करता है। लूइस ने यह अभिगृहीत दिया कि परमाणु परस्पर रासायनिक आबंध द्वारा संयुक्त होकर अपने स्थायी अष्टक को प्राप्त करते हैं। उदाहरण के लिए– सोडियम एवं क्लोरीन में सोडियम अपना एक इलेक्ट्रॉन क्लोरीन को सरलतापूर्वक देकर अपना स्थायी अष्टक प्राप्त करता है तथा क्लोरीन एक इलेक्ट्रॉन प्राप्त कर अपना स्थायी अष्टक निर्मित करता है, अर्थात् सोडियम आयन (Na^+) एवं क्लोराइड आयन (Cl^-) बनते हैं। अन्य उदाहरणों (जैसे- Cl_2, H_2, F_2, इत्यादि) में परमाणुओं में आबंध परस्पर इलेक्ट्रॉनों की सहभाजन द्वारा निर्मित होते हैं। इस प्रक्रिया द्वारा इन अणुओं के परमाणु एक बाह्य स्थायी अष्टक अवस्था प्राप्त करते हैं।

लूइस प्रतीक : किसी अणु के बनने में परमाणुओं के केवल बाह्य कोश इलेक्ट्रॉन रासायनिक संयोजन में हिस्सा लेते हैं। ये इनके **संयोजकता इलेक्ट्रॉन (Valence Electron)** कहलाते हैं। आंतरिक कोश इलेक्ट्रॉन (Inner Shell Electron) अच्छी प्रकार से सुरक्षित होते हैं तथा सामान्यत: संयोजन प्रक्रिया में सम्मिलित नहीं होते हैं। एक अमेरिकी रसायनज्ञ जी.एन. लूइस ने परमाणु में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को निरूपित करने के लिए सरल संकेतनों को प्रस्तावित किया, जिन्हें **लूइस प्रतीक** (Lewis Symbol) कहा जाता है। उदाहरणार्थ– दूसरे आवर्त के तत्वों के 'लूइस प्रतीक' इस प्रकार हैं–



लूइस प्रतीकों का महत्त्व : प्रतीक के चारों ओर उपस्थित बिंदुओं की संख्या परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या को दर्शाती है। यह संख्या तत्त्व की सामान्य अथवा समूह संयोजकता के परिकलन में सहायता देती है। तत्त्व की समूह संयोजकता या तो लूइस प्रतीक में उपस्थित बिंदुओं की संख्या के बराबर होती है या 8 में से बिंदुओं अथवा संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या को घटाकर इसे परिकलित किया जा सकता है।

रासायनिक आबंधन के संबंध में कॉसेल ने निम्नलिखित तथ्यों की ओर ध्यान आकर्षित किया–

- आवर्त सारणी में उच्च विद्युत्-ऋणात्मकता वाले हैलोजेन तथा उच्च विद्युत्-धनात्मकता वाले क्षार धातु एक दूसरे से उत्कृष्ट गैसों द्वारा पृथक् रखे गए हैं।
- हैलोजेन परमाणुओं से ऋणायन तथा क्षार से धनायन का निर्माण संबंधित परमाणुओं द्वारा क्रमश: एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने तथा एक इलेक्ट्रॉन मुक्त होने के फलस्वरूप होता है।
- इस प्रकार निर्मित ऋणायन तथा धनायन उत्कृष्ट गैस के स्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को प्राप्त करते हैं। उत्कृष्ट गैसों में बाह्यतम कोश का आठ इलेक्ट्रॉनों वाला (अष्टक) विन्यास ns^2np^6, विशेष रूप से स्थायी होता है। हीलियम इसका अपवाद है, जिसके बाह्यतम कोश में केवल दो इलेक्ट्रॉन (ड्यूप्लेट) होते हैं।
- ऋणायन तथा धनायन स्थिर वैद्युत आकर्षण द्वारा स्थायित्व ग्रहण करते हैं।

उदाहरणार्थ– उपर्युक्त सिद्धांत के अनुसार, सोडियम तथा क्लोरीन से NaCl का बनना निम्नलिखित रूप में दर्शाया जा सकता है–

$$Na \longrightarrow Na^+ + e^-$$
$$[Ne]\,3s^1 \qquad [Ne]$$
$$Cl + e^- \longrightarrow Cl^-$$
$$[Ne]\,3s^2\,3p^5 \qquad [Ne]\,3s^2\,3p^6 \text{ अथवा } [Ar]$$
$$Na^+ + Cl^- \longrightarrow NaCl \text{ अथवा } Na^+Cl^-$$

CaF_2 का बनना इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

$$Ca \longrightarrow Ca^{2+} + 2e^-$$
$$[Ar]4s^2 \qquad [Ar]$$
$$F + e^- \longrightarrow F^-$$
$$[He]\,2s^2\,2p^5 \qquad [He]\,2s^2\,2p^6 \text{ अथवा } [Ne]$$
$$Ca^{2+} + 2F^- \longrightarrow CaF_2 \text{ अथवा } Ca^{2+}(F^-)_2$$

© NCERT not to be republished

धनायन तथा ऋणायन के बीच आकर्षण के फलस्वरूप निर्मित आबंध को 'वैद्युत् संयोजक आबंध' (Electrovalent Bond) का नाम दिया गया। इस प्रकार वैद्युत संयोजकता (Electrovalency) आयन पर उपस्थित आवेश की इकाइयों की संख्या के बराबर होती है। अत: कैल्सियम की धनात्मक वैद्युत संयोजकता दो हैं, जबकि क्लोरीन की ऋणात्मक संयोजकता एक है।

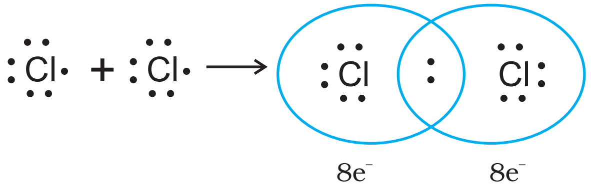
इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण द्वारा आयन का बनना तथा आयनिक क्रिस्टलीय यौगिकों के बनने के बारे में आधुनिक संकल्पनाएँ कॉसेल की अभिगृहीतों (Postulates) पर आधारित हैं। आयनिक यौगिकों के व्यवहार को समझने तथा उनको क्रमबद्ध करने में कॉसेल के विचारों से उल्लेखनीय सहायता मिली। साथ ही साथ उन्होंने इस तथ्य को भी स्वीकार किया है कि अनेक यौगिक उनकी अवधारणाओं के अनुरूप नहीं थे।

4.1.1 अष्टक् नियम (Octet Rule)

सन् 1916 में कॉसेल तथा लूइस ने परमाणुओं के बीच रासायनिक संयोजन के एक महत्त्वपूर्ण सिद्धांत को विकसित किया। इसे **'रासायनिक आबंधन का इलेक्ट्रॉनिकी सिद्धांत'** कहा जाता है। इस सिद्धांत के अनुसार, परमाणुओं का संयोजन संयोजक इलेक्ट्रॉनों के एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर स्थानांतरण के द्वारा अथवा संयोजक इलेक्ट्रॉनों के सहभाजन (Sharing) के द्वारा होता है। इस प्रक्रिया में परमाणु अपने संयोजकता कोश में अष्टक प्राप्त करते हैं। इसे 'अष्टक नियम' कहते हैं।

4.1.2 सहसंयोजी आबंध

सन् 1919 में लैंगम्यूर ने लूइस अभिगृहीतिओं में संशोधन किया। उन्होंने स्थिर घनीय अष्टक की आवधारणा का परित्याग किया तथा 'सहसंयोजक आबंध' (Covalent Bond) का प्रयोग किया। लूइस-लैंगम्यूर के सिद्धांत को क्लोरीन अणु (Cl_2) बनने के उदाहरण से समझा जा सकता है। क्लोरीन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Ne]$3s^2\ 3p^5$ है, अर्थात् क्लोरीन परमाणु में ऑर्गन के विन्यास को प्राप्त करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन की कमी है। Cl_2 अणु के बनने को दो क्लोरीन परमाणुओं के बीच एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के रूप में समझा जा सकता है। इस प्रक्रिया में दोनों क्लोरीन परमाणु सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म में एक-एक इलेक्ट्रॉन का योगदान करते हैं तथा इनके बाह्य कोश करीबी उत्कृष्ट गैस, अर्थात् ऑर्गन का अष्टक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं।



या Cl — Cl

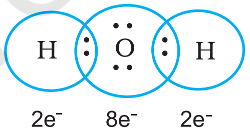
दो क्लोरीन परमाणुओं के बीच सहसंयोजी आबंध

यहाँ बिंदु इलेक्ट्रॉनों को निरूपित करते हैं। ये संरचनाएँ 'लूइस बिंदु संरचनाएँ' कहलाती हैं।

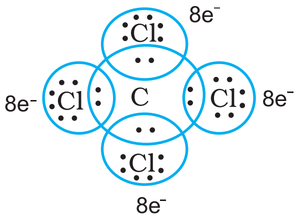
अन्य अणुओं के लिए भी लूइस बिंदु संरचनाएँ लिखी जा सकती हैं, जिनमें संयुक्त होने वाले परमाणु समान अथवा भिन्न हो सकते हैं। इसके लिए मुख्य नियम निम्नलिखित हैं–

- प्रत्येक आबंध का निर्माण परमाणुओं के मध्य एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के फलस्वरूप होता है।
- संयुक्त होने वाला प्रत्येक परमाणु सहभाजित युग्म में एक-एक इलेक्ट्रॉन का योगदान देता है।
- इलेक्ट्रॉनों के सहभाजन के फलस्वरूप संयुक्त होने वाले परमाणु अपने बाह्य कोश में उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त कर लेते हैं।

इस प्रकार, जल तथा कार्बन टेट्राक्लोराइड के अणुओं में आबंधों के निर्माण को हम इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं–



H परमाणु इलेक्ट्रॉनों का ड्यूप्लेट (द्विक) प्राप्त करते हैं (He विन्यास): तथा ऑक्सीजन ऑक्टेट प्राप्त करता है।

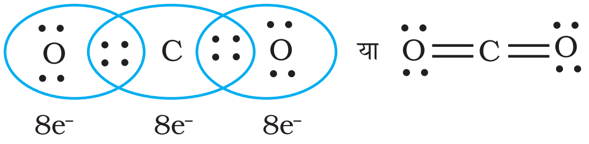


कार्बन तथा चारो क्लोरीन परमाणुओं में से प्रत्येक, इलेक्ट्रान अष्टक प्राप्त करते हैं।

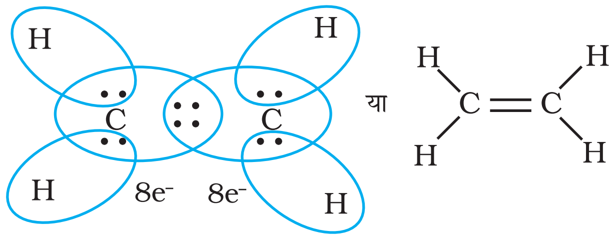
एक इलेक्ट्रॉन युग्म द्वारा संयुग्मित दो परमाणु एकल सहसंयोजी आबंध (Single Covalent Bond) द्वारा आबंधित कहलाते हैं। कई यौगिकों में परमाणुओं के बीच **बहु- आबंध (Multiple Bonds)** उपस्थित होते हैं। बहु-आबधों का निर्माण दो परमाणुओं के मध्य एक से अधिक इलेक्ट्रॉन युग्मों के सहभाजन के फलस्वरूप होता है। **दो परमाणुओं के मध्य यदि दो इलेक्ट्रॉन युग्मों का सहभाजन होता है, तो उनके बीच का सहसंयोजी आबंध 'द्वि-आबंध' (Double Bond) कहलाता है।** उदाहरणार्थ– कार्बन डाइ- ऑक्साइड अणु में कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के मध्य दो द्वि-आबंध उपस्थित होते हैं।

© NCERT not to be republished

इसी प्रकार एथीन (Ethene) के अणु में दो कार्बन परमाणु एक द्वि-आबंध द्वारा बंधित होते हैं।

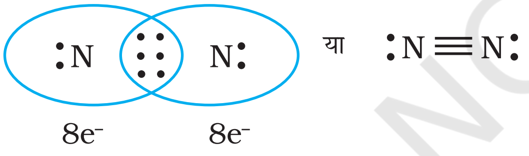


CO_2 अणु में द्वि-आबंध



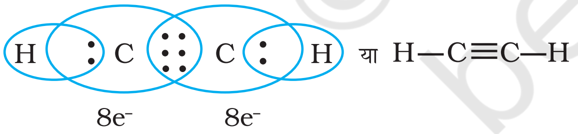
C_2H_4 अणु

जब संयोजी परमाणुओं के मध्य तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों का सहभाजन होता है, जैसा N_2 अणु के दो नाइट्रोजन परमाणुओं के मध्य या एथाइन में दो कार्बन परमाणुओं के मध्य है, तब उनके मध्य एक त्रि-आबंध बनता है।



N_2 अणु

N_2 अणु



C_2H_2 अणु

4.1.3 सरल अणुओं का लूइस निरूपण (लूइस संरचाएँ)

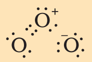
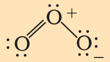
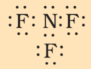
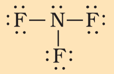
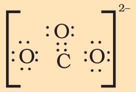
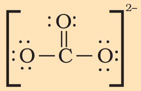
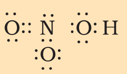
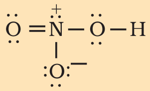
लूइस बिंदु संरचनाओं द्वारा सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्मों तथा अष्टक नियम के अनुसार अणुओं एवं आयनों में आबंधन का चित्रण किया जाता है। यद्यपि यह चित्रण अणु में आबंधन तथा उसकी प्रकृति को पूर्ण रूप से स्पष्ट नहीं करता, परंतु इसके आधार पर अणु के विरचन (Formation) तथा उसके गुणों को पर्याप्त सीमा तक समझने में सहायता मिलती है। अत: अणुओं की लूइस बिंदु संरचनाएँ अत्यंत उपयोगी होती हैं। इन्हें निम्नलिखित पदों के आधार पर लिखा जा सकता है।

- लूइस संरचना लिखने के लिए आवश्यक कुल इलेक्ट्रॉनों की संख्या संयुग्मित होने वाले परमाणुओं के संयोजकता-इलेक्ट्रॉनों के योग द्वारा प्राप्त की जाती है। उदाहरणार्थ– CH_4 अणु में कुल आठ संयोजकता इलेक्ट्रॉन (4 कार्बन परमाणु से तथा 4 हाइड्रोजन के चार परमाणुओं से) उपलब्ध होते हैं।
- संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या में ऋणायनों के लिए प्रति ऋणावेश एक इलेक्ट्रॉन जोड़ दिया जाता है, जबकि धनायनों के लिए प्रति धनावेश एक इलेक्ट्रॉन घटा दिया जाता है। उदाहरणार्थ– CO_3^{2-} आयन के लिए कार्बन तथा ऑक्सीजन के संयोजकता-इलेक्ट्रॉनों के योग में दो इलेक्ट्रॉन जोड़ दिए जाते हैं CO_3^{2-} आयन पर उपस्थित दो ऋणावेश यह दर्शाते हैं कि इस आयन में उदासीन परमाणुओं द्वारा दिए गए संयोजी इलेक्ट्रॉनों से दो इलेक्ट्रॉन अधिक हैं। NH_4^+ आयन पर उपस्थित +1 आवेश एक इलेक्ट्रॉन की हानि को दर्शाता है। अत: NH_4^+ आयन के लिए उदासीन परमाणुओं द्वारा दिए गए संयोजी इलेक्ट्रॉनों में से एक इलेक्ट्रॉन घटाया जाता है।
- संयुक्त होने वाले परमाणुओं के रासायनिक प्रतीकों तथा अणु की आधारभूत संरचना (Skeletal Structure), अर्थात कौन से परमाणु किन परमाणुओं के साथ आबंधित हैं– इस बात का ज्ञान होने पर परमाणुओं के बीच सभी इलेक्ट्रॉनों का वितरण आबंधित सहभाजी इलेक्ट्रॉन युग्मों के रूप में तथा संपूर्ण आबंधों की संख्या के अनुपात में सरल हो जाता है।
- सामान्यत: अणु में न्यूनतम विद्युत् ऋणात्मकता वाला परमाणु केंद्रीय परमाणु का स्थान पाता है। हाइड्रोजन तथा फ्लुओरीन के परमाणु साधारणतया अंतस्थ स्थान (Terminal Position) पाते हैं। जैसे NF_3 तथा CO_3^{2-} में क्रमश: नाइट्रोजन तथा कार्बन केंद्रीय परमाणु के रूप में लिखे जाएँगे।
- एकल आबंधों के लिए सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म लिखने के पश्चात् शेष इलेक्ट्रॉन युग्मों का उपयोग या तो बहु-आबंधन के लिए किया जाता है या वे एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों के रूप में रहते हैं। आधारभूत आवश्यकता यह है कि प्रत्येक आबंधित परमाणु में इलेक्ट्रॉनों का ऑक्टेट

© NCERT not to be republished

(अष्टक) पूरा हो जाए। कुछ अणुओं तथा आयनों की लूइस बिंदु संरचनाओं को सारणी 4.1 में दिया गया है।

सारणी 4.1 कुछ अणुओं तथा आयनों की लुइस संरचनाएँ

अणु/आयन	लूइस संरचना	निरूपण
H_2	H : H*	H – H
O_2	:Ö::Ö:	:Ö=Ö:
O_3		
NF_3		
CO_3^{2-}		
HNO_3		

* प्रत्येक H परमाणु हीलियम का विन्यास (इलेक्ट्रॉनों का ड्यूप्लेट) प्राप्त करता है।

उदाहरण 4.1

CO के अणु की लूइस बिंदु संरचना लिखें।

हल

पद 1 : कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के संयोजी इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या की गणना :
कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के बाह्य (संयोजकता) कोश के विन्यास क्रमशः $2s^2\ 2p^2$ तथा $2s^2\ 2p^4$ हैं।
अतः उपलब्ध संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या
= 4 + 6 = 10

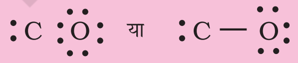
पद 2: CO की आधारभूत संरचना : CO

पद 3: C तथा O के बीच एक एकल आबंध बनाएँ (अर्थात् एक सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म लिखें)

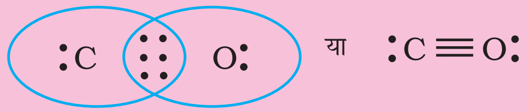
C : O

ऑक्सीजन के परमाणु पर अष्टक पूर्ण करें।

बचे हुए दो इलेक्ट्रॉन, C पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के रूप में दर्शाएँ



परंतु इस संरचना में कार्बन का अष्टक पूर्ण नहीं होता है। इसलिए C तथा O के नीच बहु-आबंध की आवश्यकता होती है। इन परमाणुओं के मध्य त्रि-आबंध लिखने पर दोनों परमाणुओं के लिए अष्टक नियम का पालन हो जाता है।



प्रश्न 4.2

नाइट्राइट आयन, NO_2^- के लिए 'लूइस संरचना' लिखें।

हल

पद 1 : नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या–

$N(2s^2\ 2p^3),\ O\ (2s^2\ 2p^4)$

$5 + (2 \times 6) = 17$

इकाई ऋणावेश के लिए एक इलेक्ट्रॉन जमा करने पर इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या

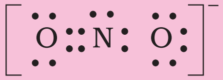
$17 + 1 = 18$

पद 2: NO_2^- आयन की आधारमूत संरचना को हम इस प्रकार लिख सकते हैं–

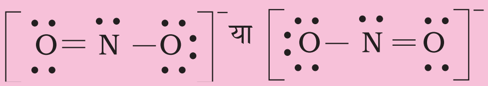
O N O

पद 3: नाइट्रोजन तथा प्रत्येक ऑक्सीजन के बीच एक एक आबंध बनाने (अर्थात् एक सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म लिखने) तथा ऑक्सीजन के परमाणुओं के अष्टक पूर्ण करने पर नाइट्रोजन पर उपस्थित दो इलेक्ट्रॉन एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म बनाते हैं।

चूँकि इस प्रकार नाइट्रोजन परमाणु पर अष्टक पूर्ण नहीं होता है। इसलिए N तथा O के बीच बहु-आबंध की आवश्यकता होती है। नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन के किसी एक परमाणु के बीच एक द्वि-आबंध बनाने पर हमें निम्नलिखित लूइस बिंदु संरचना प्राप्त होती है–



या



© NCERT not to be republished

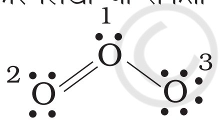
4.1.4 फॉर्मल आवेश

लूइस बिंदु संरचनाएँ सामान्यत: अणुओं की वास्तविक आकृति नहीं दर्शाती हैं। बहु-परमाणुक आयनों में संपूर्ण आवेश किसी विशेष परमाणु पर उपस्थित न होकर पूरे आयन पर स्थित होता है। हालाँकि प्रत्येक परमाणु पर फॉर्मल आवेश दर्शाया जा सकता है। बहुपरमाणुक अणु या आयन के किसी परमाणु पर उपस्थित फॉर्मल आवेश दर्शाया जा सकता है। बहुपरमाणुक अणु या आयन के किसी परमाणु पर उपस्थित फॉर्मल आवेश को उसके विगलित (Isolated) स्थिति (अर्थात् मुक्त परमाणु अवस्था) में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या तथा लूइस संरचना में परमाणु को प्रदत्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या के अंतर के रूप में परिभाषित किया जा सकता है। इसे इस प्रकार अभिव्यक्त किया जाता है–

[लूइस संरचना में किसी परमाणु पर फॉर्मल आवेश] = [मुक्त परमाणु में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या] − [अनाबंधी (एकाकी युगम) इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या] − $\frac{1}{2}$ [आबंधित (सहभाजित) इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या]

फॉर्मल आवेश का परिकलन इस अवधारणा पर आधारित है कि अणु अथवा आयन में संबंधित परमाणु पर प्रत्येक सहभाजित युग्म में से एक इलेक्ट्रॉन तथा एकाकी युग्म के दोनों इलेक्ट्रॉन उपस्थित रहते हैं।

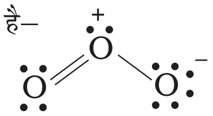
आइए, ओज़ोन (O_3) के अणु को लें। O_3 की लूइस संरचना को इस प्रकार लिखा जा सकता है–



ऑक्सीजन के परमाणुओं को 1, 2 तथा 3 द्वारा चिह्नित किया गया है–

- 1 द्वारा चिह्नित केंद्रीय O परमाणु पर फॉर्मल आवेश $= 6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = 1$
- 2 द्वारा चिह्नित अंतस्थ O परमाणु पर फॉर्मल आवेश $= 6 - 4 - \frac{1}{2}(4) = 0$
- 3 द्वारा चिह्नित अंतस्थ O परमाणु पर फॉर्मल आवेश $= 6 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -1$

अत: O_3 के अणु को फॉर्मल आवेश के साथ इस प्रकार दर्शाया जाता है–



यहाँ पर ध्यान देने योग्य बात यह है कि फॉर्मल आवेश, अणु में वास्तविक आवेश पृथकन प्रकट नहीं करते हैं। लूइस-संरचना में परमाणुओं पर आवेश को दर्शाने से अणु में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को लेखा-जोखा रखने में सहायता मिलती है। फॉर्मल आवेश की सहायता से किसी स्पीशीज़ की कई संभव लूइस संरचनाओं में से निम्नतम ऊर्जा की संरचना का चयन करने में सहायता मिलती है। **साधारणत: न्यूनतम ऊर्जा वाली संरचना वह होती है, जिसके परमाणुओं पर न्यूनतम फॉर्मल आवेश हो। फॉर्मल आवेश का सिद्धांत आबंधन की शुद्ध सहसंयोजी प्रकृति पर आधारित है, जिसमें आबंधित परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉनों का सहभाजन समान रूप से होता है।**

4.1.5 अष्टक नियम की सीमाएँ

यद्यपि अष्टक नियम अत्यंत उपयोगी है, परंतु यह सदैव लागू नहीं किया जा सकता है। यह मुख्य रूप से आवर्त सारणी के द्वितीय आवर्त के तत्त्वों पर लागू होता है तथा अधिकांश कार्बनिक यौगिकों की संरचनाओं को समझने में उपयोगी होता है। अष्टक नियम के तीन प्रमुख अपवाद हैं–

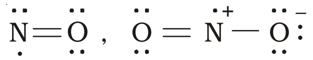
केंद्रीय परमाणु का अपूर्ण अष्टक

कुछ यौगिकों में केंद्रीय परमाणु के चारों ओर उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या आठ से कम होती है। यह मुख्यत: उन तत्त्वों के यौगिकों में होता है, जिनमें संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या चार से कम होती है। उदाहरण के लिए– LiCl, BeH_2 तथा BCl_3 लेते हैं।

यहाँ पर Li, Be तथा B के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या क्रमश: 1, 2 तथा 3 है। इस प्रकार के अन्य यौगिक $AlCl_3$ तथा BF_3 हैं।

विषम इलेक्ट्रॉन (Odd-Electron) अणु

उन अणुओं जिनमें इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या विषम (Odd) होती है (जैसे–नाइट्रिक ऑक्साइड, NO तथा नाइट्रोजन डाइ-ऑक्साइड, NO_2), में सभी परमाणु अष्टक नियम का पालन नहीं कर पाते।

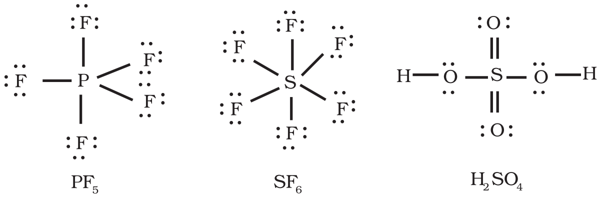


प्रसारित (Expanded) अष्टक

आवर्त सारणी के तीसरे तथा इसके आगे के आवर्तों के तत्त्वों में आबंधन के लिए 3*s* तथा 3*p* कक्षकों के अतिरिक्त 3*d*

© NCERT not to be republished

कक्षक भी उपलब्ध होते हैं। इन तत्त्वों के अनेक यौगिकों में केंद्रीय परमाणु के चारों ओर आठ से अधिक इलेक्ट्रॉन होते हैं। इसे **प्रसारित अष्टक** (Expanded Octet) कहते हैं। स्पष्ट है कि इन यौगिकों पर अष्टक नियम लागू नहीं होता है। ऐसे यौगिकों के कुछ उदाहरण हैं– PF_5, SF_6, H_2SO_4 तथा कई उपसहसंयोजी यौगिक।



PF_5 — P परमाणु के चारों ओर 10 इलेक्ट्रॉन हैं।

SF_6 — S परमाणु के चारों ओर 12 इलेक्ट्रान हैं।

H_2SO_4 — S परमाणु के चारों ओर 12 इलेक्ट्रॉन हैं।

रोचक तथ्य यह है कि सल्फर परमाणु ऐसे अनेक यौगिक भी बनाता है, जिनमें अष्टक नियम का पालन होता है। उदाहरणार्थ– सल्फर डाइक्लोराइड में S परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉनों का अष्टक उपस्थित होता है।

अष्टक नियम की कुछ अन्य कमियाँ

- यह स्पष्ट है कि अष्टक नियम उत्कृष्ट गैसों की रासायनिक अक्रियता पर आधारित है, परंतु कुछ उत्कृष्ट गैसें (जैसे– ज़ीनॉन तथा क्रिप्टॉन) ऑक्सीजन तथा फ्लुओरीन से भी संयोजित होती हैं तथा कई यौगिक बनाती हैं। जैसे– XeF_2, KrF_2, $XeOF_2$ इत्यादि।
- अष्टक सिद्धांत अणु की आकृति स्पष्ट नहीं करता है।
- यह अणु की ऊर्जा, अर्थात् उसके सापेक्ष स्थायित्व के बारे में कुछ भी संकेत नहीं देता है।

4.2 आयनिक या वैद्युत् संयोजी आबंध

आयनिक आबंध विरचन की कॉसेल तथा लूइस अवधारणा से यह निष्कर्ष निकलता है कि इस आबंध का विरचन मुख्य रूप से निम्नलिखित तथ्यों निर्भर करेगा–

- उदासीन परमाणु से संबंधित धनायनों एवं ऋणायनों के बनने की सरलता तथा
- धनायनों एवं ऋणायनों की ठोस में व्यवस्थित होने की विधि, अर्थात् क्रिस्टलीय यौगिक का जालक (Lattice) निर्मित होने की विधि।

धनायन का बनना आयनीकरण, अर्थात् उदासीन परमाणु में से एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों के निष्कासन द्वारा संपन्न होता है। इसी प्रकार उदासीन परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने से ऋणायन प्राप्त होता है।

$M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$; आयनन एंथैल्पी

$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$; इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी

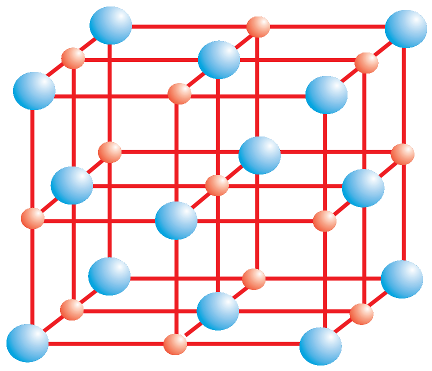
$M^+(g) + X^-(g) \rightarrow MX(s)$

इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी, $\Delta_{eg}H$, गैस प्रावस्था में परमाणु द्वारा एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने के फलस्वरूप होने वाला एंथैल्पी परिवर्तन है (एकक 3)। इलेक्ट्रॉन लब्धि प्रकिया ऊष्माशोषी अथवा उष्माक्षेपी हो सकती है। दूसरी ओर आयनन सदैव ऊष्माशोषी ही होता है। इलेक्ट्रॉन-लब्धि के फलस्वरूप होने वाले ऊर्जा-परिवर्तन का ऋणात्मक मान इलेक्ट्रॉन बंधुता (Electron Affinity) होता है।

यह स्पष्ट है कि आयनिक आबंध निम्न आयनन एंथैल्पी तथा अपेक्षाकृत निम्न इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी वाले तत्त्वों के बीच अधिक सरलता से बनते हैं।

अधिकांश आयनिक यौगिकों के धनायन धात्विक तत्त्वों से तथा ऋणायन अधात्विक तत्त्वों से निर्मित होते हैं। दो अधात्विक तत्त्वों से बनने वाला अमोनियम आयन एक अपवाद है। यह अनेक यौगिकों में धनायन के रूप में होता है।

आयनिक यौगिकों के क्रिस्टल में धनायन तथा ऋणायन त्रिविमीय रूप में नियमित रूप से व्यवस्थित रहते हैं। ये आयन कूलामी अन्योन्य (Coulombic Interaction) बलों द्वारा परस्पर जुड़े रहते हैं। आयनों के आकार उनके नियचन (Packing) क्रम तथा अन्य कारणों के आधार पर ये यौगिक विभिन्न क्रिस्टलीय संरचनाओं में क्रिस्टलित होते हैं। उदाहरण के लिए–सोडियम क्लोराइड, NaCl (खनिज नमक) की क्रिस्टल संरचना नीचे दर्शाई गई है।



खनिज नमक संरचना

©NCERT not to be republished

आयनिक ठोस के लिए इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी तथा आयनन एंथैल्पी का योग धनात्मक हो सकता है। ऐसे में क्रिस्टल संरचना का स्थायित्व उसके जालक के बनने में उत्पन्न मुक्त ऊर्जा के कारण होता है। उदाहरण के लिए– Na धातु से Na^+ आयन के बनने की आयनन ऊर्जा 495.8 kJ mol^{-1} है, जबकि Cl(g) से Cl^-(g) बनने की इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी केवल –348.7 kJ mol^{-1} है। इन दोनों का मान 147.1 kJ होता है। यह परिमाण (Value) सोडियम क्लोराइड के विरचन जालक एन्थैल्पी के मान (–788 J) की अपेक्षा अधिक प्रतिपूरित होती है। इसी प्रकार संपूर्ण प्रक्रमों से प्राप्त होने वाली ऊर्जा शोषित ऊर्जा से कहीं अधिक होती है। **अतः किसी आयनिक यौगिक के स्थायित्व का गुणात्मक मान उस यौगिक के विरचन जालक एन्थैल्पी के ऊपर निर्भर करती है, न कि गैसीय अवस्था में उस आयनिक स्पीशीज़ द्वारा ऑक्टेट प्राप्ति पर।**

चूँकि आयनिक यौगिकों के विरचन में जालक एन्थैल्पी महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाती है; अतः आइए, हम इस विषय में कुछ और जानकारी प्राप्त करें।

4.2.1 जालक एन्थैल्पी (जालक ऊर्जा)

किसी आयनिक ठोस के एक मोल यौगिक को गैसीय अवस्था में संघटक आयनों में पृथक करने के लिए आवश्यक ऊर्जा को उस यौगिक की 'जालक एन्थैल्पी' कहते है। उदाहरण के लिए– NaCl की जालक एन्थैल्पी 788 kJ mol^{-1} है। इसका अर्थ यह है कि एक मोल ठोस NaCl को एक मोल Na^+(g) तथा एक मोल Cl^-(g) में अनंत दूरी तक पृथक् करने के लिए 788 kJ ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

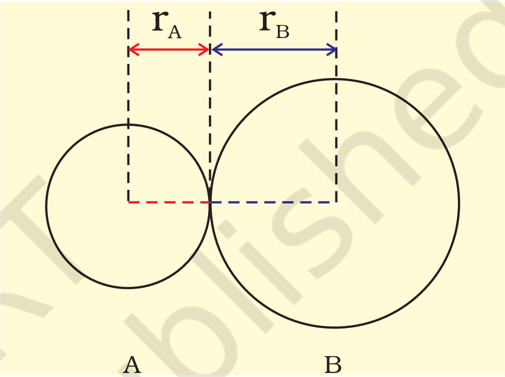
इस प्रक्रिया में विपरीत आवेश वाले आयनों में आकर्षक बल तथा समान आवेश वाले आयनों में प्रतिकर्षण बल–दोनों भाग लेते हैं। चूँकि ठोस क्रिस्टल त्रिविभीय होता है, अतः केवल आकर्षण तथा प्रतिकर्षण बलों की अन्योन्य क्रिया से ही जालक एन्थैल्पी का परिकलन करना संभव नहीं है। क्रिस्टल ज्यामिति से संबंधित कारकों को भी इसमें सम्मिलित करना आवश्यक है।

4.3 आबंध प्राचल

4.3.1 आबंध लंबाई

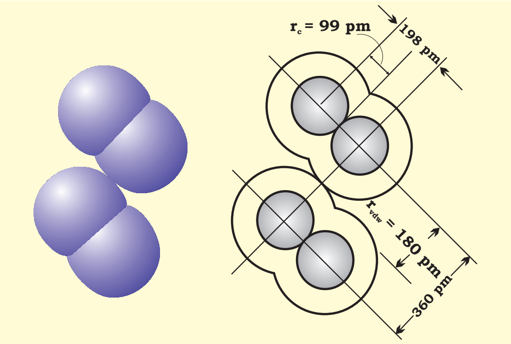
किसी अणु में आबंधित परमाणुओं के नाभिकों के बीच साम्यावस्था दूरी 'आबंध लंबाई' कहलाती है। आबंध लंबाई स्पेक्ट्रमी, एक्स–किरण विवर्तन तथा इलेक्ट्रॉन विवर्तन (Electron Diffraction) विधियों की सहायता से ज्ञात की जाती है। इन तकनीकों का अध्ययन आप उच्च कक्षाओं में करेंगे। आबंधित युग्म का प्रत्येक परमाणु आबंध–लंबाई में योगदान देता है (चित्र 4.1)। सहसंयोजी आबंध में प्रत्येक परमाणु का योगदान उस परमाणु की 'सहसंयोजी त्रिज्या' कहलाती है।

आबंधित अवस्था में किसी परमाणु के क्रोड, जो संलग्न परमाणु के क्रोड के संपर्क में होता है, की त्रिज्या उसकी सहसंयोजी त्रिज्या मानी जाती है। सहसंयोजी त्रिज्या एक ही अणु में आबंधित दो समरूप परमाणुओं के बीच की



चित्र 4.1: सहसंयोजी अणु AB में आबंध लंबाई $R = r_A + r_B$, जहाँ R आबंध लंबाई है तथा r_A व r_B क्रमशः A व B परमाणुओं की सहसंयोजी त्रिज्याएँ हैं।

दूरी का आधा भाग होती है। **वांडरवाल त्रिज्या अनाबंधित अवस्था में संयोजी कोश सहित परमाणु का समग्र आकार निरूपित करती है।** वांडरवाल त्रिज्या ठोस अवस्था में विभिन्न अणुओं के दो समरूप परमाणुओं के बीच की दूरी का आधा भाग होती है। क्लोरीन अणु के लिए सहसंयोजी तथा वांडर वाल त्रिज्याओं को चित्र 4.2 में दर्शाया गया है।



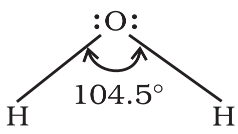
चित्र 4.2: क्लोरीन के अणु हेतु सहसंयोजी एवं वांडरवाल त्रिज्याएं। अंदर के वृत्त क्लोरीन के परमाणु का आकार इंगित करते हैं। (r_{vdw} एवं r_c क्रमशः वांडरवाल और सहसंयोजी त्रिज्याएं दर्शाते हैं)।

© NCERT not to be republished

कुछ एकल, द्वि तथा त्रि आबंधों की औसत लंबाइयाँ सारणी 4.2 में दी गई हैं; कुछ सामान्य अणुओं की आबंध लंबाइयाँ सारणी 4.3 में दी गई हैं, जबकि कुछ सामान्य तत्त्वों की सहसंयोजी त्रिज्याएँ सारणी 4.4 में क्रमबद्ध की गई हैं।

4.3.2 आबंध-कोण

किसी अणु के केंद्रीय परमाणु के आसपास उपस्थित आबंधन इलेक्ट्रॉन युग्म को धारण करने वाले ऑर्बिटलों के बीच बनने वाले कोण को 'आबंध कोण' कहते हैं। आबंध कोण को डिग्री के रूप में व्यक्त किया जाता है तथा प्रायोगिक तौर पर स्पेक्ट्रमी विधियों द्वारा ज्ञात किया जाता है। आबंध कोण अणु के केंद्रीय परमाणु के आसपास ऑर्बिटलों के वितरण की जानकारी देता है। अत: इससे हमें अणु/जटिल आयन की आकृति को ज्ञात करने में सहायता मिलती है। जैसे–जल के अणु में H–O–H आबंध कोण को इस प्रकार निरूपित किया जाता है।



4.3.3 आबंध एन्थैल्पी

गैसीय स्थिति में दो परमाणुओं के बीच विशिष्ट आबंधों के एक मोल को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा को 'आबंध एन्थैल्पी' कहते हैं। आबंध एन्थैल्पी का मात्रक kJ mol^{-1} होता है। उदाहरणार्थ– हाइड्रोजन के अणु में H – H आबंध की आबंध एन्थैल्पी 435.8 kJ mol^{-1} होती है, अर्थात्

$$H_2(g) \rightarrow H(g) + H(g);\ \Delta_a H^{\ominus} = 435.8\ kJ\ mol^{-1}$$

इसी प्रकार, बहुआबंधन वाले परमाणुओं (जैसे– O_2 तथा N_2) के लिए आबंध एन्थैल्पी होगी–

$$O_2\ (O = O)\ (g) \rightarrow O(g) + O(g);\quad \Delta_a H^{\ominus} = 498\ kJ\ mol^{-1}$$

$$N_2\ (N \equiv N)\ (g) \rightarrow N(g) + N(g);\quad \Delta_a H^{\ominus} = 946.0\ kJ\ mol^{-1}$$

यह तथ्य महत्त्वपूर्ण है कि यदि आबंध विघटन एन्थैल्पी अधिक है, तो आबंध अधिक प्रबल होगा। HCl जैसे एक विषम नाभिकीय द्विपरमाणुक अणु के लिए

$$HCl\ (g) \rightarrow H(g) + Cl\ (g);\ \Delta_a H^{\ominus} = 431.0\ kJ\ mol^{-1}$$

बहुपरमाणुक अणुओं में आबंध-सामर्थ्य का निर्धारण अधिक जटिल होता है। उदाहरणार्थ–H_2O अणु में दो O – H आबंधों के विच्छेदन हेतु आवश्यक ऊर्जा समान नहीं है।

सारणी 4.2 कुछ एकल, द्वि तथा त्रि आबंधों की औसत लंबाइयाँ

आबंध का प्रकार	सहसंयोजी आबंध लंबाई (pm)
O–H	96
C–H	107
N–O	136
C–O	143
C–N	143
C–C	154
C=O	121
N=O	122
C=C	133
C=N	138
C≡N	116
C≡C	120

सारणी 4.3 कुछ सामान्य अणुओं की आबंध लंबाइयाँ

अणु	आबंध लंबाई (pm)
H_2 (H – H)	74
F_2 (F – F)	144
Cl_2 (Cl – Cl)	199
Br_2 (Br – Br)	228
I_2 (I – I)	267
N_2 (N ≡ N)	109
O_2 (O = O)	121
HF (H – F)	92
HCl (H – Cl)	127
HBr (H – Br)	141
HI (H – I)	160

सारणी 4.4 सह संयोजी त्रिज्याएँ* r_{cov}/(pm)

H	37						
C	77(1)	N	74 (1)	O	66(1)	F	64
	67 (2)		65(2)		57 (2)	Cl	99
	60(3)		55(3)				
		P	110	S	104(1)	Br	114
					95(2)		
		As	121	Se	104	I	133
		Sb	141	Te	137		

* दिए गए मान एकल आबंधों के लिए हैं। अन्य प्रकार के आबंधों को कोष्ठक में दर्शाया गया है। (आवर्ती प्रवृत्ति के लिए एकक 3 भी देखें।)

© NCERT not to be republished

$H_2O(g) \rightarrow H(g) + OH(g); \Delta_a H_1^{\ominus} = 502 \text{ kJ mol}^{-1}$

$OH(g) \rightarrow H(g) + O(g); \Delta_a H_2^{\ominus} = 427 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta H^{\ominus}$ मानों में अंतर यह दर्शाता है कि परिवर्तित रासायनिक परिस्थिति के कारण द्वितीय O – H आबंध में कुछ परिवर्तन आता है। यही कारण है कि O – H आबंध की एंथैल्पी विभिन्न अणुओं (जैसे– C_2H_5OH ऐथेनॉल) तथा जल में भिन्न होती है। **इसीलिए बहुपरमाणुक अणुओं में माध्य अथवा औसत आबंध ऊर्जा नामक पद का प्रयोग किया जाता है।** इसे प्राप्त करने के लिए कुल आबंध वियोजन एंथैल्पी के मान को विच्छेदित आबंधों की संख्या द्वारा विभाजित किया जाता है।

उदाहरण के लिए– जल अणु में O – H आबंध की औसत आबंध एंथैल्पी

$$\frac{502 + 427}{2} = 464.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.3.4 आबंध कोटि

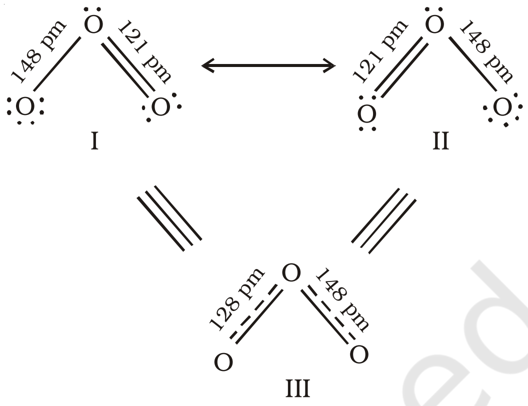
सहसंयोजी आबंध की लूइस व्याख्या के अनुसार किसी अणु में दो परमाणुओं के मध्य आबंधों की संख्या आबंध कोटि (Bond Order) कहलाती है। उदाहरण के लिए– H_2 (जिसमें एक सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म है), O_2 (जिसमें दो सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं) तथा N_2 (जिसमें तीन सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं) में आबंध कोटि क्रमश: 1, 2 तथा 3 है। इसी प्रकार CO में, जहाँ पर कार्बन तथा ऑक्सीजन के बीच तीन सहभाजित युग्म हैं, आबंध कोटि 3 है। N_2 की आबंध कोटि 3 है तथा इसका $\Delta_a H^{\ominus}$ मान 946 kJ mol^{-1} है, जो किसी द्वि-परमाणवीय अणु के लिए सर्वाधिक है।

समइलेक्ट्रॉनी अणुओं तथा आयनों में आबंध कोटि समान होती है। उदाहरण के लिए– F_2 तथा O_2^{2-} में आबंध कोटि 1 है।

इसी प्रकार N_2, CO तथा NO^+ की आबंध कोटि 3 है। अणुओं के स्थायित्व को समझने के लिए एक उपयोगी सामान्य सहसंबंध यह है कि आबंध-कोटि बढ़ने पर आबंध एंथैल्पी बढ़ती है, जबकि आबंध लंबाई घटती है।

4.3.5 अनुनाद संरचनाएँ

प्रायोगिक निर्धारित प्राचलों (Parameters) के संदर्भ में किसी अणु के निरूपण के लिए एक लूइस-संरचना कई बार पर्याप्त नहीं होती है। उदाहरणार्थ– ओज़ोन अणु को निम्नलिखित संरचनाओं (I व II) द्वारा समान रूप से निरूपित किया जा सकता है–



चित्र 4.3 O_3 अणु की अनुनाद संरचनाएँ [संरचना I व II दो विहित (Canonical) रूप दर्शाते हैं, जबकि संरचना III अनुनाद संकर (Resonance Hybrid) रूप दर्शाती हैं]

दोनों ही संरचनाओं में एक O – O एकल आबंध तथा एक O = O द्विआबंध उपस्थित हैं। O – O एकल तथा द्विआबंधों की सामान्य आबंध लंबाइयाँ क्रमश: 148 pm तथा 121 pm है। प्रयोग द्वारा ज्ञात होता है कि O_3 अणु में दोनों O – O आबंधों की लंबाई एक समान 128 pm होती है। अत: O_3 के अणु में ऑक्सीजन-ऑक्सीजन आबंध, एकल तथा द्विआबंधों का मध्यवर्ती है। अत: उपर्युक्त लूइस संरचनाओं I तथा II में से कोई भी एक संरचना O_3 अणु को निरूपित नहीं कर सकती।

O_3 जैसे अणुओं की वास्तविक संरचना को स्पष्ट करने के लिए अनुनाद संकल्पना (Resonance Concept) को प्रस्तावित किया गया। **इस कल्पना के अनुसार जब किसी अणु को केवल एक लूइस संरचना द्वारा निरूपित नहीं किया जा सके, तो समान ऊर्जा, नाभिकों की समान स्थितियों तथा समान आबंधी एवं अनाबंधी इलेक्ट्रॉन युग्मों वाली कई संरचनाएँ विहित (Canonical) संरचनाओं के रूप में लिखी जाती हैं।** इन विहित संरचनाओं का अनुनाद संकर (Resonance Hybrid) अणु की वास्तविक स्थिति को निरूपित करता है। अत: O_3 की उपर्युक्त दो संरचनाएँ (I व II) उसकी विहित संरचनाएँ हैं तथा उनका संकरित रूप (संरचना III) उसकी वास्तविक संरचना को निरूपित करता है। अनुनाद को दो सिरों वाले तीर द्वारा दर्शाया जाता है। कार्बोनेट आयन तथा कार्बन डाइऑक्साइड अणु अनुनाद संरचना के दो अन्य उदाहरण हैं।

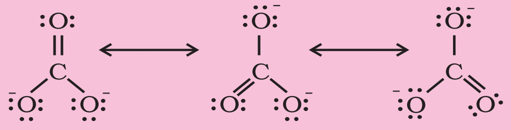
© NCERT not to be republished

उदाहरण 4.3

CO_3^{2-} आयन की संरचना की व्याख्या अनुनाद द्वारा कीजिए।

हल

कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के मध्य दो एकल आबंध तथा एक द्वि-आबंध वाली लूइस-संरचना कार्बोनेट आयन की वास्तविक संरचना को निरूपित करने के लिए अपर्याप्त है, क्योंकि इसके अनुसार तीन कार्बन-ऑक्सीजन आबंधों की लंबाई भिन्न होनी चाहिए। परंतु प्रायोगिक परिणामों के अनुसार कार्बोनेट आयन के तीनों कार्बन-ऑक्सीजन आबंधों की लंबाई समान होती है। अत: कार्बोनेट आयन की वास्तविक संरचना को निम्न-लिखित तीन विहित संरचनाओं (I, II, तथा III) के अनुनाद संकर के रूप में दर्शाया जा सकता है–



I II III

चित्र 4.4 CO_3^{2-} के अणु की संरचना I, II और III तीन विहित संरचनाएँ

उदाहरण 4.4

CO_2 अणु की संरचना की व्याख्या करें।

हल

CO_2 के अणु में कार्बन-ऑक्सीजन आबंध की लंबाई का प्रायोगिक मान 115 pm है। सामान्य कार्बन-ऑक्सीजन द्वि-आबंध (C = O) तथा कार्बन-ऑक्सीजन त्रिआबंध (C ≡ O) की लंबाइयाँ क्रमश: 121 pm तथा 110 pm हैं। CO_2 में कार्बन-ऑक्सीजन आबंध की लंबाई (115 pm), (C = O) तथा (C ≡ O) की सामान्य लंबाइयों के बीच होती है। इससे यह स्पष्ट होता है कि CO_2 अणु की वास्तविक संरचना को केवल एक लूइस संरचना के आधार पर प्रदर्शित नहीं किया जा सकता। अत: यह आवश्यक हो जाता है कि इसके लिए एक से अधिक लूइस संरचनाएँ लिखी जाएँ तथा CO_2 की संरचना को इन विहित संरचनाओं (I, II तथा III) के संकर के रूप में प्रदर्शित किया जाए।

I II III

चित्र 4.5 CO_2 अणु में अनुनाद संरचनाएँ I, II, तथा III तीन विहित संरचनाओं को दर्शाते हैं।

सामान्य रूप से यह कहा जा सकता है कि

- अनुनाद अणु को स्थायित्व प्रदान करता है, क्योंकि अनुनाद संकर की ऊर्जा किसी भी विहित संरचना की ऊर्जा से कम होती है।
- अनुनाद के कारण आबंधों के लक्षण औसत मान प्राप्त करते हैं। इस प्रकार O_3 अणु में अनुनाद संकर रूप III की ऊर्जा, केनानिकल रूप I तथा II की ऊर्जा के मान से भी कम होती है।

अनुनाद संकल्पना से संबंधित कई भ्रांतिया हैं, जिनका निवारण आवश्यक है। आपको स्मरण रहे कि–

- वास्तव में विहित संरचनाओं का कोई अस्तित्व नहीं होता है।
- ऐसा नहीं होता कि अणु कुछ समय के लिए किसी विहित संरचना के रूप में उपस्थित रहता है, जबकि अन्य समय किसी दूसरी विहित संरचना को अपनाता है।
- विहित संरचनाओं में चलावयवों (कीटो तथा इनॉल) के मध्य पाए जाने वाले साम्य जैसा कोई साम्य नहीं होता है।
- वास्तविक रूप में अणु की केवल एक संरचना होती है, जो विहित संरचनाओं की अनुनाद संकर होती है। उसे केवल एक लूइस संरचना द्वारा प्रदर्शित नहीं किया जा सकता है।

4.3.6 आबंध-ध्रुवणता

किसी आबंध का सौ प्रतिशत आयनिक या सहसंयोजी होना एक आदर्श स्थिति है। परंतु वास्तव में कोई भी आबंध या यौगिक पूर्ण रूप से सहसंयोजी या आयनिक नहीं होता है। यहाँ तक कि दो हाइड्रोजन परमाणुओं के बीच बनने वाले सहसंयोजी आबंध की प्रकृति भी आंशिक रूप से आयनिक होती है।

जब सह संयोजी आबंध दो समान परमाणुओं के बीच, (जैसे– H_2, O_2, Cl_2, N_2 तथा F_2) बनता है, तब संयोजी इलेक्ट्रॉन युग्म दोनों परमाणुओं द्वारा समान रूप से आकर्षित होता है। इसके परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन युग्म दो समान नाभिकों के ठीक मध्य में उपस्थित होता है। इस प्रकार प्राप्त आबंध 'अध्रुवीय सहसंयोजी आबंध' कहलाता है। इसके विपरित HF जैसे विषम परमाणुक अणु में दो परमाणुओं के बीच संयोजित इलेक्ट्रॉन युग्म फ्लुओरीन की ओर विस्थापित हो जाता है, क्योंकि फ्लुओरीन की विद्युत् ऋणात्मकता हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक होती है। इस प्रकार निर्मित H–F आबंध एक ध्रुवीय सहसंयोजक आबंध है।

© NCERT not to be republished

ध्रुवण के कारण ऐसे अणु में **द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole Moment)** उत्पन्न हो जाता है। द्विध्रुव को आवेश के मान तथा धनात्मक और ऋणात्मक आवेशों के बीच की दूरी के गुणनफल के रूप में परिभाषित किया जाता है। इसे सामान्यत: ग्रीक शब्द 'μ' द्वारा दर्शाया जाता है। इसे निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है–

डच रसायनज्ञ पीटर डिबाए को सन् 1936 में उनके X-किरणों के विवर्तन तथा द्विध्रुव आघूर्ण से संबंधित उनके कार्य के लिए नोबेल पुरस्कार दिया गया। उनको सम्मानित करने के लिए द्विध्रुव आघूर्ण के मान को डिबाए मात्रक में दिया जाता है।

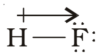
द्विध्रुव आघूर्ण (μ) = आवेश (Q)× आवेश पृथक्करण की दूरी (r)

द्विध्रुव आघूर्ण को सामान्यत: डिबाए (Debye) मात्रक (D) के रूप में व्यक्त किया जाता है।

$$1D = 3.33564 \times 10^{-30}\ C\ m$$

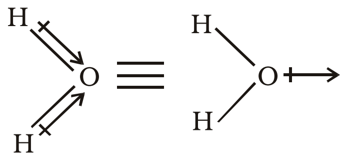
जहाँ पर C कुलॉम तथा m मीटर है।

इसके अलावा द्विध्रुव आघूर्ण एक सदिश राशि है। परंपरा के अनुसार इसे एक छोटे तीर द्वारा दर्शाया जाता है, जिसका पुच्छल सिरा ऋणात्मक केंद्र पर स्थित होता है तथा अग्र सिरा घनात्मक केंद्र की ओर उन्मुख रहता है। परंतु रसायन में द्विध्रुव आघूर्ण की उपस्थिति अणु की लूइस संरचना के उपर क्रॉस तीर (+⟶) द्वारा दर्शाई जाती है। तीर का क्रॉस अणु के घनात्मक सिरे पर और शीर्ष ऋणात्मक सिरे पर होता है। उदाहरण के लिए– HF में द्विध्रुव आघूर्ण को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–



यह तीर अणु में इलेक्ट्रॉन घनत्व के बदलाव की दिशा बतलाता है। ध्यान दीजिए की क्रॉस तीर की दिशा द्विध्रुव आघूर्ण के सदिश की पारम्परिक दिशा के विपरीत है।

बहुपरमाणुक अणुओं में द्विध्रुव आघूर्ण केवल आबंधों के अपने द्विध्रुव, जिन्हें 'आबंध आघूर्ण' कहा जाता है, पर ही निर्भर नहीं करता, अपितु यह विभिन्न आबंधों की स्थानिक व्यवस्था पर भी निर्भर करता है। ऐसे में द्विध्रुव अणु के विभिन्न आबंधों के द्विध्रुव आघूर्ण अणु के विभिन्न आबंधों के द्विध्रुव आघूर्णो का सदिश–योग (Vector sum) होता है। उदाहरण के लिए– जल के अणु, जिसकी आकृति बंकित होती है, के दो O – H आबंध 104.5° के कोण पर होते हैं। इस अणु में कुल द्विध्रुव आघूर्ण का मान 6.17×10^{-30} Cm [ID = 3.33564×10^{-30} Cm] होता है, जो दो O—H आबंधों के द्विध्रुवों के आघूर्णों के सदिश–योग से प्राप्त होता है।



(क) आबंध द्विध्रुर्ण (ख) परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण

कुल द्विध्रुव आघूर्ण, μ = 1.85 D

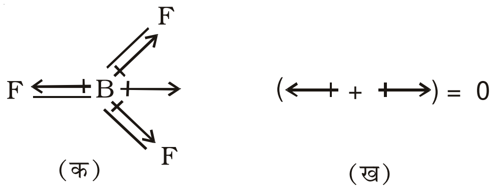
$$= 1.85 \times 3.33564 \times 10^{-30}\ C\ m$$

$$= 6.17 \times 10^{-30}\ C\ m$$

BeF_2 के लिए द्विध्रुव आघूर्ण का मान शून्य होता है। ऐसा इसलिए होता है कि इस अणु में दो समान आबंध द्विध्रुव विपरीत दिशा में होते हैं तथा एक दूसरे के प्रभाव को समाप्त (Cancel) कर देते हैं।

BeF_2 अणु में आबंध-आघूर्ण BeF_2 अणु का कुल द्विध्रुव आघूर्ण

BF_3 जैसे चतुष्क परमाणुवीक अणु में द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है, यद्यपि इस अणु में B – F आबंध 120° के कोण पर होते हैं इस अणु में दो आबंध-आघूर्णों के समान तथा विपरीत दिशा में होता है। इसके फलस्वरूप तीनों आबंध-आघूर्णों का कुल सदिश-योग शून्य के बराबर होता है।

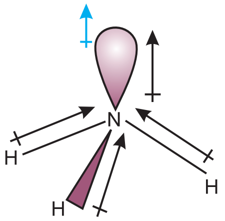


BF_3 अणु (क) आबंध द्विध्रुव का निरूपण (ख) परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण का निरूपण

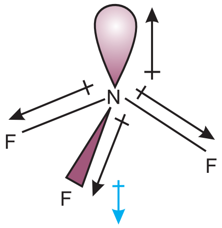
आइए, NH_3 तथा NF_3 के अणुओं का एक रोचक उदाहरण लें। दोनों अणुओं की पिरामिडीय आकृति होती है, जिनसे नाइट्रोजन के परमाणु पर एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होता है। हालाँकि फ्लुओरीन, विद्युत् ऋणात्मकता नाइट्रोजन की अपेक्षा अधिक होती है, परंतु NH_3 का परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण (4.9×10^{-30} Cm) NF_3 के द्विध्रुव आघूर्ण (0.80×10^{-30} Cm) की अपेक्षा अधिक होता है। ऐसा

© NCERT not to be republished

इसलिए है कि NH_3 में नाइट्रोजन परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म का कक्षक द्विध्रुव आघूर्ण तीन N – F आबंधों के द्विध्रुव-आघूर्णों के परिणामी द्विध्रुव-आघूर्ण की विपरीत दिशा में होता है। कक्षक द्विध्रूव आघूर्ण एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण N – F आबंध-आघूर्णों के परिणामी द्विध्रुव-आघूर्ण के प्रभाव को कम करता है। इसके फलस्वरूप NF_3 के अणु का द्विध्रुव आघूर्ण कम होता है।



NH_3 में परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण = 4.90×10^{-30} Cm



NF_3 में परिणामी द्विध्रुव-आघूर्ण = 0.80×10^{-30} C m

कुछ अणुओं के द्विध्रुव आघूर्णों को सारणी 4.5 में दिया गया है।

जिस प्रकार सहसंयोजी आबंध में आंशिक आयनिक लक्षण होता है, उसी प्रकार आयनिक आबंध में भी आंशिक सहसंयोजी लक्षण होता है। आयनिक आबंधों के आंशिक सहसंयोजी लक्षण की विवेचना फाजान्स (Fajans) ने निम्नलिखित नियमों के अनुसार की–

- धनायन के आकार के घटने तथा ऋणायन के आकार के बढ़ने पर आयनिक आबंध के सहसंयोजी लक्षण में वृद्धि होती है।
- धनायन तथा ऋणायन पर आवेश की मात्रा बढ़ने से आयनिक आबंध के सहसंयोजी लक्षण में वृद्धि होती है।
- समान आकार तथा आवेश के धनायनों में से उस धनायन की ध्रुवण-क्षमता अपेक्षाकृत अधिक होती है, जिसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्षार तथा क्षारीय मृदा धातुओं के धनायनों के उत्कृष्ट गैस विन्यास $ns^2\ np^6$ की अपेक्षा संक्रमण धातुओं के अनुरूप $(n – 1)\ d^n ns^o$ होता है।

धनायन, ऋणायन के इलेक्ट्रॉनीय आवेश को आकर्षित कर उसे ध्रुवित करता है। फलतः उनके मध्य आवेश की मात्रा बढ़ती है। यह प्रक्रिया सहसंयोजी आबंध निर्माण के अनुरूप है, जिसमें दो नाभिकों के मध्य इलेक्ट्रॉनीय आवेश घनत्व में वृद्धि होती है। धनायन की ध्रुवण-क्षमता, ऋणायन की ध्रुवता तथा ऋणायन के ध्रुवण की मात्रा इत्यादि वे कारक हैं, जो सम्मिलित रूप से किसी आयनिक आबंध की सहसंयोजकता के प्रतिशत को निर्धारित करते हैं।

सारणी 4.5 कुछ चयनित अणुओं के द्विध्रुव-आघूर्ण

अणु का प्रकार (AB)	उदाहरण	द्विध्रुव-आघूर्ण	आकृति
	HF	1.78	रैखिक
	HCl	1.07	रैखिक
	HBr	0.79	रैखिक
	HI	0.38	रैखिक
	H_2	0	रैखिक
(AB_2)			
	H_2O	1.85	मुड़ा
	H_2S	0.95	मुड़ा
	CO_2	0	रैखिक
(AB_3)			
	NH_3	1.47	त्रिसमनताक्ष-पिरामिड
	NF_3	0.23	त्रिसमनताक्ष-पिरामिड
	BF_3	0	त्रिसमनताक्ष-समतल
(AB_4)			
	CH_4	0	चतुष्फलकीय
	$CHCl_3$	1.04	चतुष्फलकीय
	CCl_4	0	चतुष्फलकीय

© NCERT not to be republished

4.4 संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत

जैसा पहले बताया गया है, लूइस अवधारणा अणुओं की आकृति की व्याख्या में असमर्थ है। वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत सहसंयोजी आकृति को समझने के लिए एक सरल कार्यविधि उपलब्ध कराता है। यह विधि सर्वप्रथम सन् 1940 में सिजविक तथा पॉवेल (Sidgwick and Powell) ने परमाणुओं के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण अन्योग्य क्रियाओं के आधार पर प्रतिपादित की थी। इस विधि को नाइहोम तथा गिलेस्पी (Nyholm and Gillespie) ने सन् 1957 में और अधिक विकसित तथा संशोधित किया।

वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत की मूलभूत धारणाएँ हैं–

- अणु की आकृति, केंद्रीय परमाणु के आसपास उपस्थित संयोजीकोश इलेक्ट्रॉन युग्मों (संयोजित अथवा असंयोजित) की संख्या पर निर्भर करती है।
- केंद्रीय परमाणु के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म एक-दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं, क्योंकि उनके इलेक्ट्रॉन अभ्र (Electron Cloud) पर ऋणात्मक आवेश होता है।
- ये इलेक्ट्रॉन युग्म त्रिविम में उन स्थितियों में अवस्थित होने का प्रयत्न करते हैं, जिसके फलस्वरूप उनमें प्रतिकर्षण कम से कम हो। इस स्थिति में उनके मध्य अधिकतम दूरी होती है।
- संयोजकता-कोश को एक गोले के रूप में माना जाता है तथा इलेक्ट्रॉन युग्म गोलीय (Spherical) सतह पर एक दूसरे से अधिकतम दूरी पर स्थित होते हैं।
- बहुआबंध को एक एकल इलेक्ट्रॉन युग्म के रूप में तथा इस बहुआबंध के दो या तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों को एकल सुपर युग्म समझा जाता है।
- यदि अणु को दो या अधिक अनुनाद संरचनाओं द्वारा दर्शाया जा सके, तो इस स्थिति में वी. एस. ई. पी. आर मॉडल ऐसी प्रत्येक संरचना पर लागू होता है।

इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रियाएँ निम्नलिखित क्रम में घटती हैं–

एकाकी युग्म - एकाकी युग्म > एकाकी युग्म - आबंधी युग्म >
(lp) (lp) (lp) (lp)
> आबंधी युग्म - आबंधी युग्म
(bp) (bp)

नाईहोम तथा गिलेस्पी ने इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्मों तथा आबंधी युग्मों के महत्त्वपूर्ण अंतरों की व्याख्या करते हुए वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल में सुधार किया। एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म केंद्रीय परमाणु पर स्थानगत (Localised) होते हैं, जबकि प्रत्येक आबंधी युग्म दो परमणुओं के बीच सहभाजित होता है। अतः किसी अणु में आबंधी इलेक्ट्रॉन युग्म की अपेक्षा एकाकी युग्म अधिक स्थान घेरते हैं। इसके फलस्वरूप एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच एकाकी युग्म-आबंधी युग्म तथा आबंधी युग्म-आबंधी युग्म की अपेक्षा अधिक प्रतिकषर्ण होता है। इन प्रतिकर्षण-प्रभावों के कारण अणु की संभावित आकृति में भिन्नता होती है तथा अणु के आबंध कोणों में भी अंतर आ जाता है।

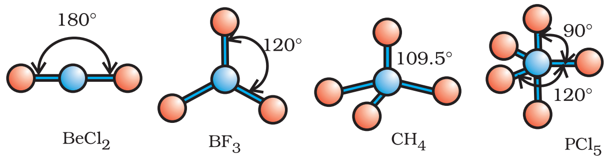
वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल की सहायता से अणुओं की ज्यामितीय आकृतियों का पूर्वानुमान लगाने के लिए अणुओं को दो श्रेणियों में बाँटा जाता है–

(i) वे अणु, जिनके केंद्रीय परमाणु पर कोई भी एकाकी युग्म उपस्थित नहीं होता है।

(ii) वे अणु, जिनके केंद्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी युग्म उपस्थित होते हैं।

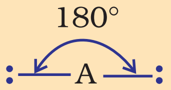
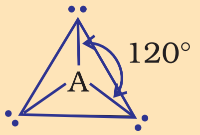
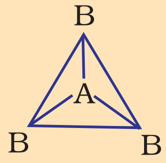
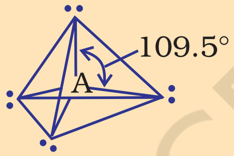
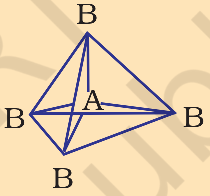
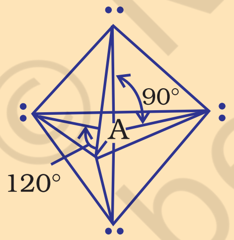
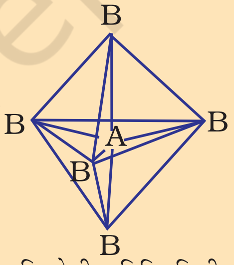
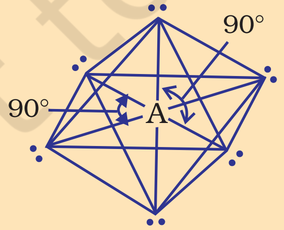
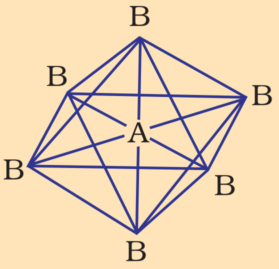
सारणी 4.6 में एकाकी युग्मरहित केंद्रीय परमाणु A के चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था तथा AB प्रकार के कुछ अणुओं अथवा आयनों की ज्यामितियाँ दर्शाई गई हैं। सारणी 4.7 में कुछ उन सरल अणुओं तथा आयनों की ज्यामिति दी गई है, जिनके केंद्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी युग्म उपस्थित होते हैं। सारणी 4.8 अणुओं की ज्यामिति में विरूपण (Distortion) की व्याख्या करती है।

जैसा सारणी 4.6 में दर्शाया गया है, AB_2, AB_3, AB_4, AB_5, तथा AB_6 प्रकार के यौगिकों के अणुओं में केंद्रीय परमाणु A की चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों तथा B परमाणुओं की व्यवस्था क्रमशः इस प्रकार है– रैखिक, त्रिकोणीय समतल, चतुष्फलकीय, त्रिफलकीय-द्विपिरामिडी तथा अष्टफलकीय। इस प्रकार की ज्यामितियाँ BF_3 (AB_3), CH_4 (AB_4) तथा PCl_5 (AB_5) अणुओं द्वारा दर्शाई जाती हैं। इन अणुओं की ज्यामितियों को गेंद-डंडी (Ball-stick) मॉडलों द्वारा नीचे प्रदर्शित किया गया है–



चित्र 4.8 बिना एकाकी युग्म वाले केंद्रीय परमाणु युक्त अणुओं की आकृतियाँ

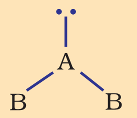
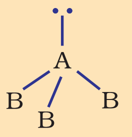
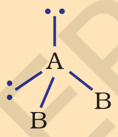
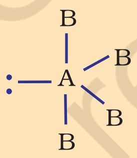
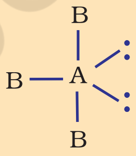
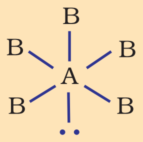
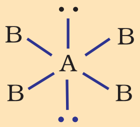
सारणी 4.6 एकाकी युग्मरहित केंद्रित परमाणु युक्त अणुओं की ज्यामिति

इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था	आणविक ज्यामिति	उदाहरण
2	 रैखीय	B—A—B रैखीय	$BeCl_2$, $HgCl_2$
3	 त्रिकोणीय समतली	 त्रिकोणीय समतली	BF_3
4	 चतुष्फलकीय	 चतुष्फलकीय	CH_4, NH_4^+
5	 त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	 त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	PCl_5
6	 अष्टफलकीय	 अष्टफलकीय	SF_6

* धूसर रेखाओं का उपयोग केवल संपूर्ण आकृति को दर्शाने के लिए किया गया है; ये आबंधों को नहीं दर्शाती हैं।

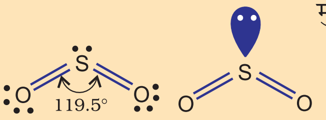
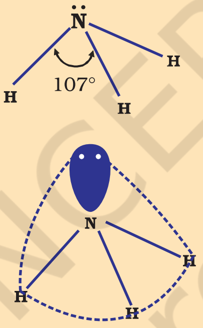
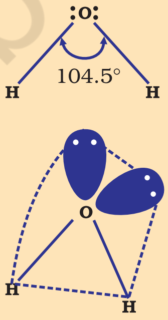
© NCERT not to be republished

सारणी 4.7 कुछ सरल अणुओं/आयनों की आकृतियाँ (ज्यामिति), जिनके केंद्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हैं।

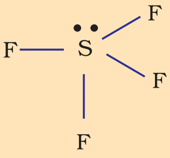
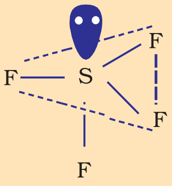
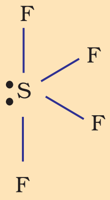
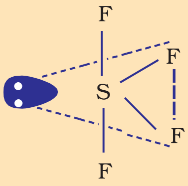
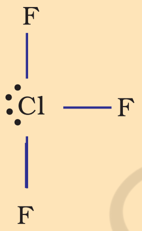
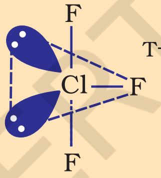
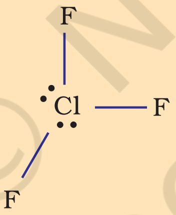
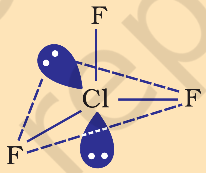
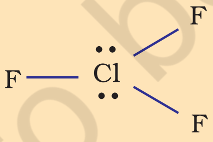
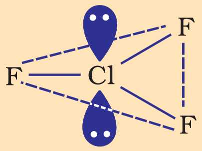
अणु के प्रकार	आबंधी युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था	आकृति	उदाहरण
AB_2E	2	1	 त्रिकोणीय समतली	मुड़ी हुई	SO_2, O_3
AB_3E	3	1	 चतुष्फलकीय	त्रिकोणीय पिरामिडी	NH_3
AB_2E_2	2	2	 चतुष्फलकीय	मुड़ी हुई	H_2O
AB_4E	4	1	 त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	ढेंकुली	SF_4
AB_3E_2	3	2	 त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	T-आकृति	ClF_3
AB_5E	5	1	 अष्टफलकीय	वर्ग-पिरामिडी	BrF_5
AB_4E_2	4	2	 अष्टफलकीय	वर्ग समतली	XeF_4

© NCERT not to be republished

सारणी 4.8 आबंधी-युग्म तथा एकाकी युग्म वाले कुछ अणुओं की आकृति

अणु के प्रकार	आबंधी युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉनों की व्यवस्था	आकृति	धारित आकृति की व्याख्या
AB_2E	4	1		मुड़ी हुई	सैद्धांतिक तौर पर इसकी आकृति त्रिकोणीय समतली होनी चाहिए, परंतु वास्तव में यह अणु मुड़ा हुआ अथवा V-आकृति का होता है। इसका कारण यह है कि एकाकी युग्म-आबंधी युग्म के बीच प्रतिकर्षण, आबंधी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण युग्म आबंधी युग्म प्रतिकर्षण की अपेक्षा कहीं अधिक होता है। फलस्वरूप आबंध कोण का मान 120° से घटकर 119.5° हो जाता है।
AB_3E	3	1		त्रिकोणीय पिरामिडी	यदि एकाकी युग्म के स्थान पर आबंधी -युग्म होता, तो अणु की आकृति चतुष्फलकीय होती, परंतु यहाँ एक एकाकी युग्म उपस्थित है। इसलिए एकाकी युग्म-आबंधी युग्म के बीच प्रतिकर्षण के कारण (जो आबंधी युग्म-आबंधी युग्म की अपेक्षा) अधिक होता है। आबंधी युग्मों के बीच आबंध कोण 109-5° से घटकर 107° हो जाता है।
AB_2E_2	2	2		मुड़ी हुई	यदि सभी इलेक्ट्रॉन युग्म-आबंधी युग्म होते, तो अणु की आकृति चतुष्फलकीय होती, परंतु दो एकाकी युग्मों की उपस्थिति के कारण इसका आकार विकृत चतुष्फलकीय या कोणीय मुड़ाहुआ होता है। इसका कारण यह है कि एकाकी युग्म-एकाकी युग्म प्रतिकर्षण आबंधी युग्म-आबंधी युग्म की अपेक्षा अधिक होता है। इस प्रकार, आबंध कोण 109.5° से घटकर 104.5° रह जाता है।

© NCERT not to be republished

अणु प्रकार	आबंधी युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉनों की व्यवस्था	आकृति	धारित आकृति की व्याख्या
AB_4E	4	1	(क)   (ख)  	ढेंकुली	आकृति (क) में युग्म अक्षीय स्थिति में है। इस कारण इस आकृति में 90° पर तीन एकाकी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण होते हैं, परंतु ज्यामिति (ख) में एकाकी युग्म विषुवतीय स्थिति में है और इस स्थिति में 90° पर केवल दो एकाकी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण होते हैं। इसलिए ज्यामिति (ख) अधिक स्थायी है। (ख) में दी गई आकृति को विभिन्न नाम दिए गए हैं, जैसे– विकृत चतुष्फलक, वलित (Folded) वर्ग अथवा ढेंकुली।
AB_3E_2	3	2	(क)   (ख)   (ग)  	T-आकृति	ज्यामिति (क) में एकाकी युग्म विषुवतीय स्थिति में उपस्थित हैं। इसलिए इस ज्यामिति में एकाकी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण अन्य ज्यामितियों जिनमें एकाकी युग्म अक्षीय स्तिथि में है की तुलना में कम होती हैं। इसलिए ज्यामिति (क) सबसे स्थायी है। अत: ClF_3 की संरचना T-आकृति की है।

वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल की सहायता से अनेक अणुओं, विशेष रूप से *p*–ब्लाक के तत्त्वों द्वारा निर्मित यौगिकों की ज्यामितियों का पूर्वानुमान सही रूप से लगाया जा सकता है। यहाँ तक कि संभावित संरचनाओं में ऊर्जा का अंतर कम होने पर भी इसके द्वारा वास्तविक संरचना का पूर्वानुमान सफलतापूर्वक लगाया जा सकता है। आण्विक ज्यामिति पर 'इलेक्ट्रॉन युग्म' प्रतिकर्षण के प्रभाव के विषय में वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल का सैद्धांतिक आधार स्पष्ट नहीं है। इस विषय में अभी भी शंकाएँ उठाई जाती हैं फलत: यह विवेचन का विषय बना हुआ है।

4.5 संयोजकता आबंध सिद्धांत

जैसा आप जानते हैं लूइस अवधारणा से अणुओं की संरचनाओं को लिखने में सहायता मिलती है, परंतु रासायनिक आबंध बनने की व्याख्या करने में यह असमर्थ है। उक्त अवधारणा यह भी स्पष्ट नहीं करती कि अणुओं की आबंध वियोजन ऊर्जाएँ (Bond Dissociation Energies) तथा आबंध लंबाइयाँ जैसे– H_2 (435.8 kJ mol^{-1}, 74 pm) और F_2(150.6 kJ mol^{-1}, 144 pm) भिन्न क्यों हैं, जबकि दोनों ही अणुओं में

© NCERT not to be republished

संबंधित परमाणुओं के बीच एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के फलस्वरूप एकल सहसंयोजी आबंध बनता है। यह मॉडल बहुपरमाणुक अणुओं की आकृतियों की विभिन्नता पर भी प्रकाश नहीं डालता।

इसी प्रकार वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत सरल अणुओं की आकृति के बारे में जानकारी देता है, परंतु यह उनकी व्याख्या नहीं कर सकता था। इसका उपयोग भी सीमित है। इन कमियों को दूर करने के लिए दो महत्त्वपूर्ण सिद्धांतों का प्रतिपादन किया गया है, जो क्वांटम यांत्रिकी (Quantum Mechanical) सिद्धांत पर आधारित हैं। ये सिद्धांत है– संयोजकता आबंध सिद्धांत तथा अणु-कक्षक सिद्धांत (Molecular Orbital Theory)।

संयोजकता आबंध सिद्धांत को सर्वप्रथम हाइटलर तथा लंडन (Heitler and London) ने सन् 1927 में प्रस्तुत किया था, जिसका विकास पॉलिंग (Pauling) तथा अन्य वैज्ञानिकों ने बाद में किया। इस सिद्धांत का विवेचन परमाणु कक्षकों, तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों (इकाई 2), परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन और संकरण तथा विचरण (Variation) एवं अध्यारोपण (Superposition) के सिद्धांतों के ज्ञान पर आधारित है। इन सभी पहलुओं के परिपेक्ष्य में संयोजकता आबंध सिद्धांत का गूढ़ विवेचन इस पुस्तक की विषय-वस्तु से बाहर है। अत: इस सिद्धांत का वर्णन केवल गुणात्मक दृष्टि से तथा गणित का उपयोग किए बिना ही किया जाएगा। आइए, प्रारंभ में सरलतम अणु, (H_2) के विरचन पर विचार करते हैं।

मान लीजिए कि हाइड्रोजन के दो परमाणु A व B, जिनके नाभिक क्रमश: N_A व N_B हैं तथा उनमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनों को e_A और e_B द्वारा दर्शाया गया है, एक दूसरे की ओर बढ़ते हैं। जब ये दो परमाणु एक दूसरे से अत्यधिक दूरी पर होते हैं, तब उनके बीच कोई अन्योन्य क्रिया नहीं होती। ज्यों-ज्यों दोनों परमाणु एक-दूसरे के पास आते जाते हैं, त्यों-त्यों उनके बीच आकर्षण तथा प्रतिकर्षण बल उत्पन्न होते जाते हैं।

आकर्षण बल निम्नलिखित में उत्पन्न होते हैं–

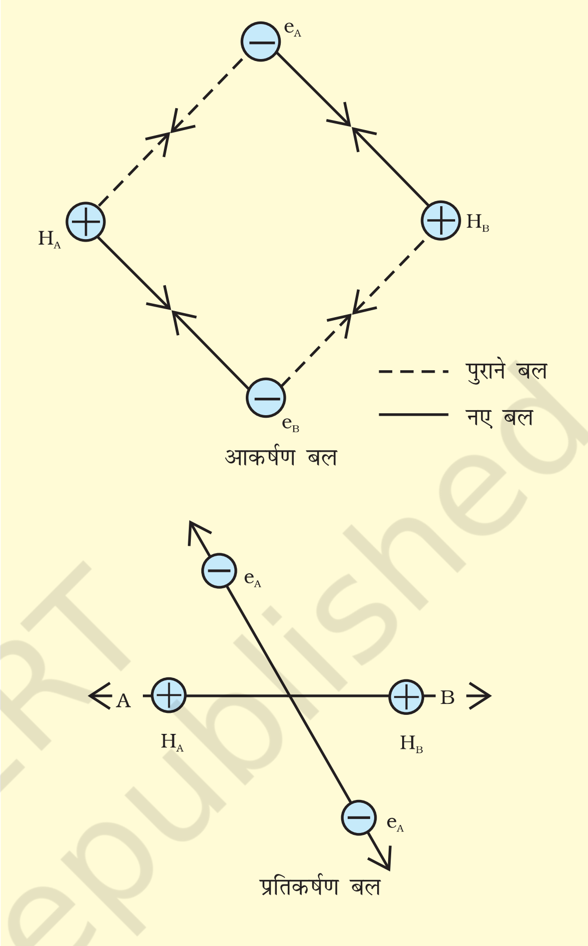
(i) एक परमाणु के नाभिक तथा उसके इलेक्ट्रॉनों के बीच $N_A - e_A$, $N_B - e_B$

(ii) एक परमाणु के नाभिक तथा दूसरे परमाणु के इलेक्ट्रॉनों के बीच $N_A - e_B$, $N_B - e_A$

इसी प्रकार प्रतिकर्षण बल निम्नलिखित में उत्पन्न होते हैं–

(i) दो परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनों के बीच $e_A - e_B$ तथा

(ii) दो परमाणुओं के नाभिकों के बीच $N_A - N_B$।



चित्र 4.7 H_2 *अणु के विरचन में आकर्षण तथा प्रतिकर्षण बल*

आकर्षण बल दोनों परमाणुओं को एक-दूसरे के पास लाते हैं, जबकि प्रतिकर्षण बल उन्हें दूर करने का प्रयास करते हैं (चित्र 4.7)।

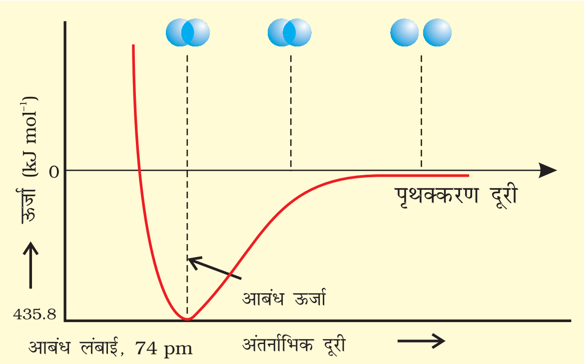
प्रायोगिक तौर पर यह पाया गया है कि नए आकर्षण बलों का मान नए प्रतिकर्षण बलों के मान से अधिक होता है। इसके परिणाम- स्वरूप दोनों परमाणु एक-दूसरे के करीब आते हैं तथा उनकी स्थितिज ऊर्जा कम हो जाती है। अंतत: ऐसी स्थिति है, नेट आकर्षण बल तथा प्रतिकर्षण बल के बराबर हो जाता है और निकाय की ऊर्जा न्यून स्तर पर पहुँच जाती है। इस अवस्था में हाइड्रोजन के परमाणु 'आबंधित' कहलाते हैं और एक स्थायी अणु बनाते हैं, जिसकी आबंध लंबाई 74 pm होती है।

चूँकि हाइड्रोजन के दो परमाणुओं के बीच आबंध बनने पर ऊर्जा मुक्त होती है, इसलिए हाइड्रोजन अणु दो पृथक् परमाणुओं की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है। इस प्रकार मुक्त ऊर्जा **'आबंध एंथैल्पी'** कहलाती है। यह चित्र 4.8 में दिए गए

not to be republished © NCERT

आरेख में न्यूनतम के संगत होती है। विलोमत: H_2 के एक मोल अणुओं के वियोजन के लिए 435.8 kJ ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

$$H_2(g) + 435.8 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow H(g) + H(g)$$



चित्र 4.8: H_2 अणु के विरचन के लिए H परमाणुओं के बीच अंतरानाभिक दूरी की सापेक्ष स्थितिज ऊर्जा का आरेख, आरेख में न्यूनतम ऊर्जा स्थिति H_2 की सर्वाधिक स्थायी अवस्था दर्शाती है।

4.5.1 कक्षक अतिव्यापन अवधारणा

हाइड्रोजन अणु के विरचन में इस अवस्था में न्यूनतम ऊर्जा अवस्था प्राप्त होती है। इस अवस्था में दो परमाणु इतने करीब हो जाते हैं कि उनके परमाणु-कक्षक आंशिक रूप से अंतरभेदन 'परमाणु-कक्षक अतिव्यापन' कहलाता है। इसके परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन संयुग्मित होते हैं। अतिव्यापन की सीमा सहसंयोजी आबंध की प्रबलता को निर्धारित करती है। सामान्यत: अधिक अतिव्यापन दो परमाणुओं के बीच प्रबल आबंध बनाने से संबंधित है। इस प्रकार, कक्षक अतिव्यापन अवधारणा के अनुसार दो परमाणुओं के बीच सहसंयोजी आबंध का बनना संयोजकता कक्ष में उपस्थित विपरीत चक्रण (Spin) वाले इलेक्ट्रॉनों के संयुग्मन के परिणामस्वरूप होता है।

4.5.2 आबंधों के दिशात्मक गुणधर्म

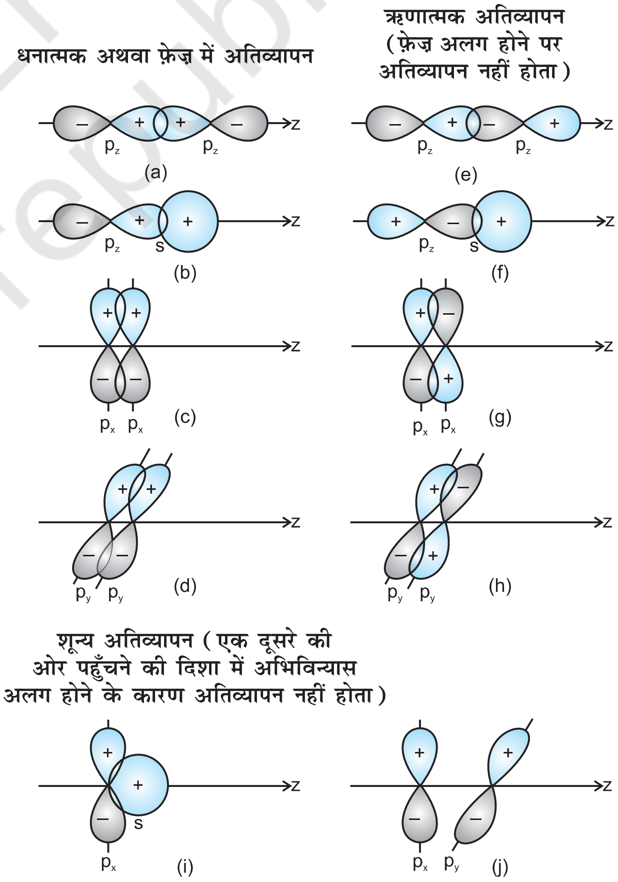
जैसा आप जानते हैं, सहसंयोजी आबंध परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन से बनते हैं। उदाहरण के लिए– हाइड्रोजन का अणु बनने में इसके दो परमाणुओं के संयोजन में उनके 1s कक्षकों का अतिव्यापन होता है।

CH_4, NH_3 तथा H_2O जैसे बहुपरमाणुक अणुओं में आबंध बनने के साथ-साथ अणु की ज्यामिति भी महत्त्वपूर्ण होती है। उदाहरण के लिए– CH_4 के अणु की आकृति चतुष्फलकीय क्यों होती है और HCH आबंध कोण का मान 109°28' क्यों होता है? अथवा NH_3 अणु की आकृति पिरामिडी क्यों होती है?

'संयोजकता आबंध सिद्धांत' के आधार पर CH_4, NH_3 H_2O आदि बहुपरमाणुक अणुओं की आकृति, उनमें आबंध विरचन तथा उनके दिशात्मक गुणों को परमाणु कक्षकों के संकरण तथा अतिव्यापन की सहायता से स्पष्ट किया जा सकता है।

4.5.3 परमाणु कक्षकों का अतिव्यापन

जब दो परमाणु आबंध विरचण के लिए पास आते हैं, तब उनके कक्षकों का अतिव्यापन धनात्मक, ऋणात्मक या शून्य हो सकता है। यह ऑर्बिटल तरंग फलन के आयाम (amplitude) की दिक्स्थान (स्पेस) में दिशा और चिह्न (फ़ेज़) पर निर्भर करता है (चित्र 4.9)। सीमा- सतह आरेखों पर दर्शाए गए धनात्मक और ऋणात्मक चिह्न तरंग फलन का चिह्न (फ़ेज़) बतलाते हैं। इनका आवेश से कोई संबंध नहीं होता। आबंध बनाने के लिए ऑर्बिटलों का चिह्न (फ़ेज़) और अभिविन्यास एक समान होना चाहिए। इसे धनात्मक अतिव्यापन कहते हैं। *s* तथा *p* परमाणु कक्षकों के धनात्मक, ऋणात्मक या शून्य अतिव्यापन की विभिन्न अवस्थाएँ, चित्र 4.9 में दर्शाई गई हैं।



चित्र 4.9 s तथा p परमाणु कक्षकों के धनात्मक, ऋणात्मक तथा शून्य अतिव्यापन

© NCERT not to be republished

सहसंयोजी आबंध के विरचन के मुख्य कारक के रूप में अतिव्यापन की कसौटी समनाभिकीय विषमनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं तथा बहुपरमाणुक अणुओं पर समान रूप से लागू होता है। हम जानते हैं कि CH_4, NH_3 तथा H_2O अणुओं की आकृति क्रमशः चतुष्फलकीय, पिरामिडी तथा मुड़ी हुई होती है। अतः संयोजकता आबंध सिद्धांत का उपयोग करके यह जानना रोचक होगा कि क्या इन ज्यामितीय आकृतियों को कक्षक-अतिव्यापन के आधार पर स्पष्ट किया जा सकता है।

आइए, सर्वप्रथम हम मेथेन (CH_4) के अणु पर विचार करते हैं। तलस्थ अवस्था (Ground State) में कार्बन का इलेक्ट्रॉन विन्यास [He] $2s^2\,2p^2$ है, जो उत्तेजित अवस्था में [He] $2s^1\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^1$ हो जाता है। इसके उत्तेजन के लिए आवश्यक ऊर्जा की पूर्ति संकरित कक्षकों तथा हाइड्रोजन के बीच अतिव्यापन के फलस्वरूप मुक्त अतिरिक्त ऊर्जा से होती है। कार्बन के चार परमाणु कक्षक, जिनमें से प्रत्येक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है, चार हाइड्रोजन परमाणुओं के एक-एक इलेक्ट्रॉनयुक्त $1s$ कक्षकों के साथ अतिव्यापन कर सकते हैं। परंतु इस प्रकार निर्मित चार C – H आबंध समरूप नहीं होंगे। कार्बन के तीन $2p$ कक्षकों के मध्य 90° का कोण होने के कारण इन कक्षकों द्वारा निर्मित आबंधों के बीच HCH कोण का मान भी 90° होगा, अर्थात् तीन C – H आबंध एक-दूसरे के साथ 90° का कोण बनाएंगे। कार्बन का $2s$ कक्षक तथा H का $1s$ कक्षक गोलीय सममित का होने के कारण किसी भी दिशा में अतिव्यापन कर सकता है। अतः चौथे C – H आबंध की दिशा अनिश्चित होगी। यह निरूपण CH_4 की वास्तविक आकृति से मेल नहीं खाता है, जिसमें चारों HCH कोण चतुष्फलकीय होते हैं तथा प्रत्येक का मान 109.5° होता है। इससे स्पष्ट होता है कि केवल कक्षकों के अतिव्यापन के आधार पर CH_4 के आबंधों के दिशात्मक गुणों को स्पष्ट नहीं किया जा सकता है। इन्हीं तर्कों के आधार पर NH_3 तथा H_2O अणुओं में HNH तथा HOH कोणों के मान 90° होने चाहिए, जो वास्तविक तथ्यों के अनुरूप नहीं है। NH_3 तथा H_2O में वास्तविक आबंध कोण क्रमशः 107° तथा 104.5° होते हैं।

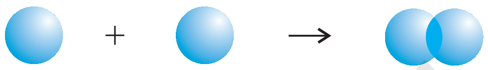
4.5.4 अतिव्यापन के प्रकार तथा सहसंयोजी आबंध की प्रकृति

कक्षकों के अतिव्यापन के प्रकार के आधार पर सहसंयोजी आबंध के दो प्रकार होते हैं–

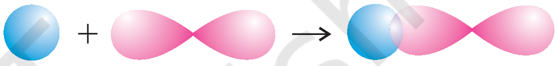
(i) सिग्मा (σ) आबंध तथा (ii) पाई (π) आबंध

(i) सिग्मा (σ) आबंध– इस प्रकार का सहसंयोजी आबंध, आबंधी कक्षकों के अंतर्नाभिकीय अक्ष पर सिरेवार (Head on) अतिव्यापन या अक्षीय (axial) अतिव्यापन कहते हैं। इस प्रकार का आबंध, परमाणु कक्षकों के निम्नलिखित में से किसी एक प्रकार के संयोजन द्वारा प्राप्त किए जा सकते हैं–

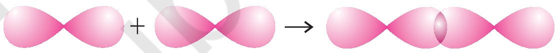
- ***s-s* अतिव्यापन–** इस प्रकार के संयोजन में दो अर्ध-भृत (Half Filled) *s*-कक्षक अंतर्नाभिकीय अक्ष पर अतिव्यापन करते हैं, जैसा नीचे दिखाया गया है–



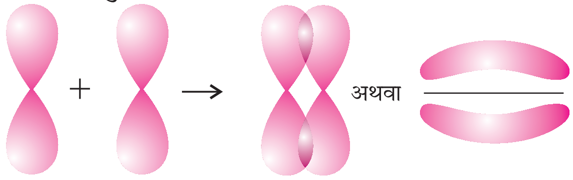
- ***s-p* अतिव्यापन–** इस प्रकार का अतिव्यापन एक परमाणु की अर्ध-भृत *s*-कक्षक तथा दूसरे परमाणु का अर्ध-भृत *p*-कक्षक के बीच होता है।



- ***p-p* अतिव्यापन–** इस प्रकार का अतिव्यापन दो परमाणुओं के अर्ध-भृत *p*-कक्षकों के बीच होता है।



(ii) पाई (π आबंध)– पाई आबंध के बनने के आण्विक कक्षक इस प्रकार अतिव्यापन करते हैं कि उनके अक्ष एक दूसरे के समांतर तथा अंतर्नाभिकीय कक्ष से लंबवत होते हैं। इस प्रकार पार्श्व अतिव्यापन के फलस्वरूप निर्मित कक्षक में परमाणुओं के तल के ऊपर तथा नीचे दो प्लेटनुमा आवेशित अभ्र होते हैं।



4.5.5 सिग्मा तथा पाई आबंधों की प्रबलता

मूलतः आबंध की प्रबलता अतिव्यापन की सीमा पर निर्भर करती है। सिग्मा आबंध में कक्षकों का अतिव्यापन अधिक होता है। इसलिए सिग्मा आबंध, पाई आबंध (जिसमें कम अतिव्यापन होता है) की तुलना में अधिक प्रबल होता है। इसके अलावा यह जानना भी महत्त्वपूर्ण है कि दो परमाणुओं के बीच पाई आबंध कभी अकेला नहीं पाया जाता है। यह सदैव सिग्मा आबंध के साथ ही होता है। यह सदैव उन अणुओं में पाया जाता है, जिनमें द्विआबंध या त्रिआबंध उपस्थित होते हैं।

© NCERT not to be republished

4.6 संकरण

CH_4, NH_3, H_2O जैसे बहुपरमाणुक अणुओं की विशिष्ट ज्यामितीय आकृतियों को स्पष्ट करने के लिए पॉलिंग ने परमाणु कक्षकों के संकरण का सिद्धांत प्रस्तावित किया। पॉलिंग के अनुसार परमाणु कक्षक संयोजित होकर समतुल्य कक्षकों का समूह बनाते हैं। इन कक्षकों को **संकर कक्षक** कहते हैं। आबंध विरचन में परमाणु शुद्ध कक्षकों के स्थान पर संकरित कक्षकों का प्रयोग करते हैं। इस परिघटना को हम **संकरण** कहते हैं। लगभग समान ऊर्जा वाले कक्षकों के आपस में मिलकर ऊर्जा के पुनर्वितरण द्वारा समान ऊर्जा तथा आकार वाले कक्षकों को बनाने की प्रक्रिया को **संकरण** कहते हैं। उदाहरण के लिए– कार्बन का एक 2*s* कक्षक तथा तीन 2*p* कक्षक संकरण द्वारा चार नए sp^3 संकर कक्षक बनाते हैं।

संकरण के महत्त्वपूर्ण लक्षण– संकरण के मुख्य लक्षण इस प्रकार हैं–

1. संकर कक्षकों की संख्या संकरण की प्रक्रिया में भाग लेने वाले कक्षकों की संख्या के बराबर होती है।
2. संकर कक्षक सदैव समान ऊर्जा तथा आकार के होते हैं।
3. संकर कक्षक स्थायी आबंध बनाने में शुद्ध कक्षकों की अपेक्षा अधिक सक्षम होते हैं।
4. संकर कक्षक स्थायी व्यवस्था पाने के लिए त्रिविम में विशिष्ट दिशाओं में निर्देशित होते हैं। इसलिए संकरण का प्रकार अणु की ज्यामिति दर्शाता है।

संकरण की मुख्य परिस्थितियाँ

(i) परमाणु के संयोजकता कक्ष के कक्षक संकरित होते हैं।

(ii) संकरित होने वाले कक्षकों की ऊर्जा लगभग समान होनी चाहिए।

(iii) संकरण के लिए इलेक्ट्रॉन का उत्तेजन आवश्यक नहीं है।

(iv) यह आवश्यक नहीं है कि केवल अर्ध-भृत कक्षक ही संकरण में भाग लें। कभी-कभी संयोजकता कक्ष के पूर्ण-भृत तथा खाली कक्षक भी संकरित हो सकते हैं।

4.6.1 संकरण के प्रकार

s, *p* तथा *d* कक्षकों के संकरण निम्नलिखित प्रकार के होते हैं–

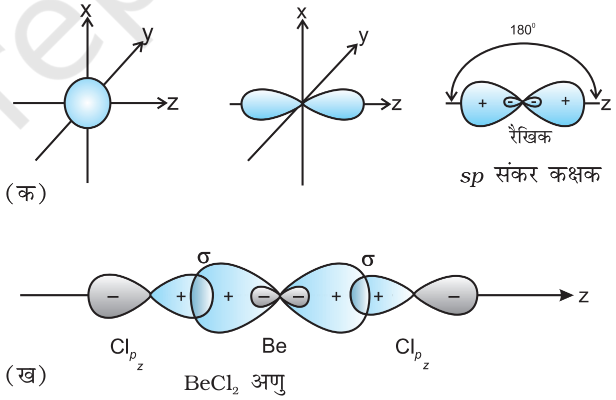
(I) *sp* संकरण इस प्रकार के संकरण में एक *s* तथा एक *p* कक्षक संकरित होकर दो समान *sp* संकर कक्षकों का निर्माण करते हैं। *z*-अक्ष पर संकरण कक्षकों को पाने हेतु, *sp* संकरण के लिए *s* तथा p_z कक्षक उपयुक्त होते हैं। प्रत्येक *sp* संकर कक्षक में 50% *s*-लक्षण तथा 50% *p*-लक्षण होता है। यदि किसी अणु में केंद्रीय परमाणु के संयोजकता कक्ष के कक्षक *sp* संकरित होते हैं तथा दो परमाणुओं से आबंध बनाते हैं, तो अणु की रैखिक ज्यामिति होती है। इस प्रकार के संकरण को 'विकर्ण संकरण' भी कहते हैं।

sp संकर कक्षकों के दो उभरे हुए धन लोब (पालि) तथा अत्यंत छोटे ऋण लोब विपरीत दिशाओं में *z*-अक्ष की ओर दृष्ट होते हैं। इसके कारण प्रभावी अतिव्यापन होता है, जिसके फलस्वरूप प्रबलतर आबंध निर्मित होते हैं।

sp संकरण वाले अणुओं के उदाहरण

$BeCl_2$– तलस्थ अवस्था में Be का इलेक्ट्रॉनी विन्यास $1s^2$ $2s^2$ होता है। उत्तेजित अवस्था में एक 2*s* इलेक्ट्रॉन रिक्त 2*p* कक्षक में Be की द्वि-संयोजकता के कारण प्रोन्नत (Promote) हो जाता है। एक 2*s* कक्षक तथा एक 2*p* कक्षक संकरित होकर दो *sp* संकर कक्षक बनाते हैं। ये 180° का कोण बनाते हैं। प्रत्येक *sp* संकर कक्षक क्लोरीन के 2*p* कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा दो Be – Cl सिग्मा आबंध बनाते हैं। इसे चित्र 4.10 में दर्शाया गया है।

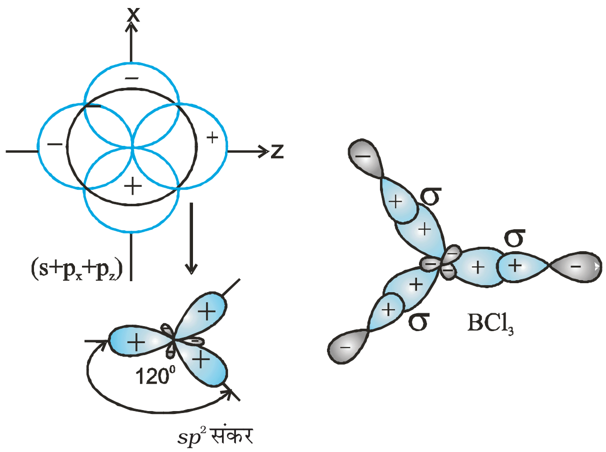
(II) sp^2 संकरण– संकरण के इस प्रकार में एक *s* कक्षक तथा दो *p* कक्षक संकरित होकर तीन समान sp^2 संकर कक्षकों का निर्माण करते हैं। उदाहरण के लिए– BCl_3 के अणु में केंद्रीय बोरॉन परमाणु की तलस्थ अवस्था विन्यास $1s^2$ $2s^2 2p^1$ होता है। उत्तेजित अवस्था में एक 2*s* इलेक्ट्रॉन रिक्त 2*p* कक्षक में प्रोन्नत हो जाता है, जिसके परिणामस्वरूप बोरॉन में तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। तीन (एक 2*s*



चित्र 4.10 (क) s तथा p कक्षकों द्वारा sp संकर कक्षकों का निर्माण
(ख) $BeCl_2$ रैखिक अणु का विरचन

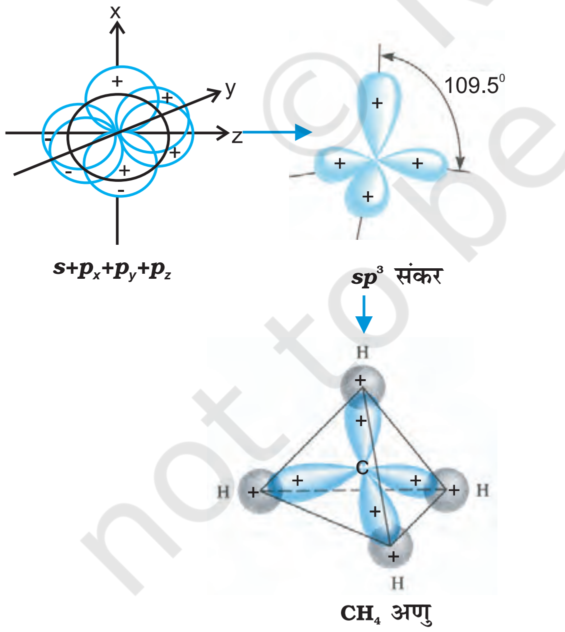
तथा दो 2*p*) कक्षक संकरित होकर तीन sp^2 संकर कक्षक बनाते हैं। तीन संकर कक्षक त्रिकोणीय समतली व्यवस्था में होते हैं तथा क्लोरीन परमाणुओं के 2*p* कक्षकों से अतिव्यापन द्वारा तीन B – Cl आबंध बनाते हैं। इसलिए BCl_3 (चित्र 4.11) अणु की त्रिकोणीय समतली ज्यामिति होती है, जिसमें Cl-B-Cl आबंध कोण 120° का होता है।

© NCERT not to be republished



चित्र 4.11 sp^2 संकर कक्षकों तथा BCl_3 अणु का निर्माण

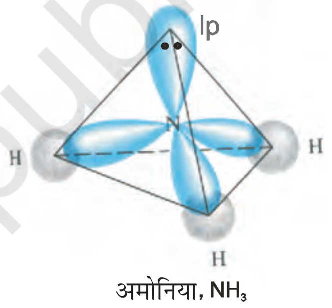
(III) sp^3 संकरण– इस प्रकार के संकरण की व्याख्या CH_4 अणु के उदाहरण द्वारा की जा सकती है। इसमें सहसंयोजी कक्ष के एक *s* कक्षक तथा *p* कक्षकों के संकरण से चार sp^3 संकर कक्षक बनते हैं। ये कक्षक समान ऊर्जा तथा आकार के होते हैं। प्रत्येक sp^3 कक्षक में 25% *s*-लक्षण तथा 75% *p*-लक्षण होता है। sp^3 संकरण द्वारा प्राप्त चार sp^3 संकर कक्षक चतुषफलक के चार कोनों की ओर होते हैं। जैसा चित्र 4.12 में दर्शाया गया है, sp^3 संकर कक्षकों के बीच कोण का मान 109.5° होता है।



चित्र 4.12 कार्बन के s, p_x, p_y और p_z परमाणु कक्षकों के सम्मिश्रण से sp^3 संकर कक्षकों का निर्माण तथा CH_4 का विरचन।

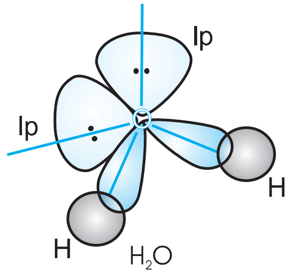
NH_3 तथा H_2O की संरचनाओं की व्याख्या भी sp^3 संकरण द्वारा की जा सकती है। NH_3 में नाइट्रोजन परमाणु का तलरूप अवस्था इलेक्ट्रॉनी विन्यास $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ होता है। sp^3 संकर कक्षकों में तीन sp^3 संकर कक्षकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है, जबकि चौथे sp^3 संकर में एक एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है। नाइट्रोजन के तीन sp^3 संकर कक्षक तीन हाइड्रोजन परमाणुओं के 1*s* कक्षकों के साथ अतिव्यापन द्वारा तीन N–H आबंध निर्मित करते हैं। हम जानते हैं कि एकांकी युग्म तथा आबंधी युग्म के बीच आबंधी युग्म की अपेक्षा प्रतिकर्षण आबंधी युग्म अधिक होता है। इसके परिणाम स्वरूप NH_3 के अणु में आबंध कोण 109.5° से घटकर 107° हो जाता है। ऐसे अणु की ज्यामिति विकृत होकर पिरामिडी हो जाती है, जैसा चित्र 4.13 में दर्शाया गया है।

जल के अणु में ऑक्सीजन परमाणु के चार संयोजकता कक्ष, कक्षक (एक 2*s* तथा तीन 2*p*) sp^3 संकरण द्वारा चार sp^3 संकर कक्षक बनाते हैं। इनमें से दो संकर कक्षकों में



चित्र 4.13 NH_3 अणु का बनना

एक-एक युग्म होता है। ये चार sp^3 संकर कक्षक चतुष्टफलकीय ज्यामिति प्राप्त करते हैं, जिसमें दो कोनों पर हाइड्रोजन परमाणु आबंधित होते हैं तथा अन्य दो कोनों पर एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होते हैं। इस अणु में आबंध कोण 109.5° से घटकर 104.5° हो जाता है (चित्र 4.14) तथा अणु V-आकृति अथवा कोणीय ज्यामिति ग्रहण करता है।



चित्र 4.14 H_2O अणु का बनना

© NCERT not to be republished

4.6.2 sp^3, sp^2 तथा sp संकरण के अन्य उदाहरण

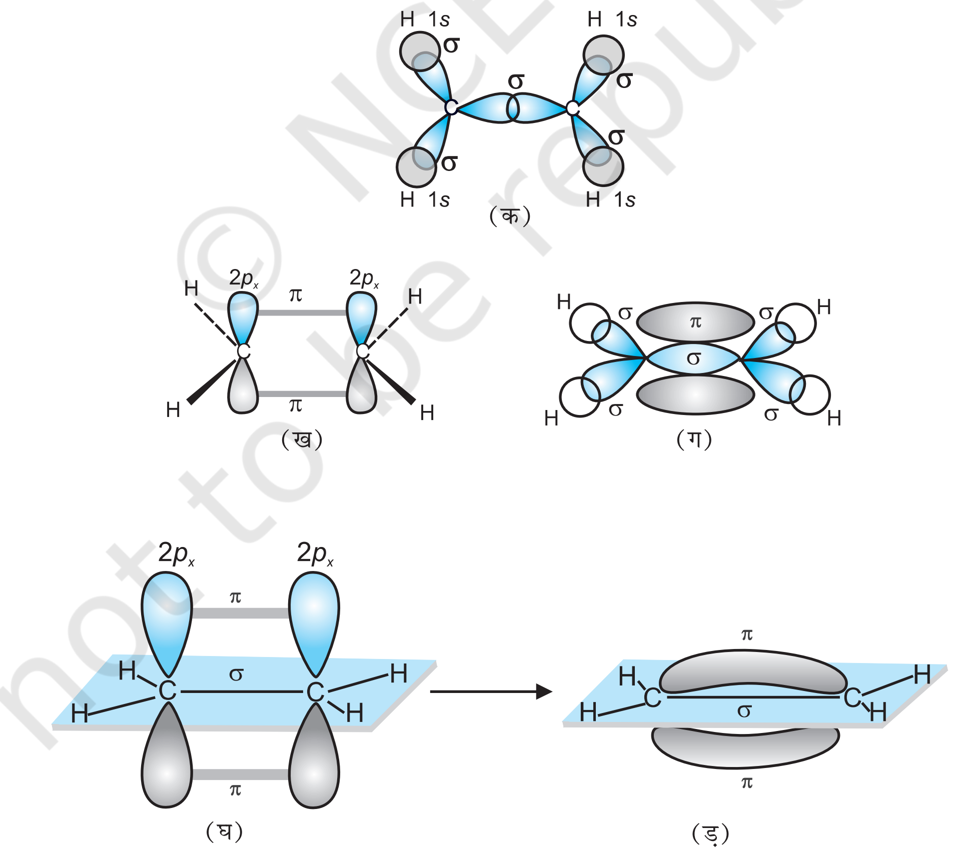
C_2H_6 अणु में sp^3 संकरण– इथेन के अणु में कार्बन के दोनों कार्बन sp^3 संकरित होते हैं। कार्बन परमाणु के चार sp^3 संकर कक्षकों में परमाणु से एक, अन्य कार्बन परमाणु के एक sp^3 संकर कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा $sp^3 - sp^3$ सिग्मा आबंध बनाते हैं, जबकि प्रत्येक कार्बन परमाणु के अन्य तीन sp^3 संकर कक्षक हाइड्रोजन परमाणुओं के $1s$ कक्षकों के साथ sp^3–s सिग्मा आबंध बनाते हैं। इसके परिणामस्वरूप इथेन में C – C आबंध लंबाई 154 pm और C–H आबंध लंबाई 109 pm होती है।

C_2H_4 में sp^2 संकरण– एथीन अणु के बनने में कार्बन परमाणु का एक sp^2 संकर कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा C – C सिग्मा आबंध बनाता है, जबकि प्रत्येक कार्बन परमाणु के अन्य दो sp^2 संकर कक्षक हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ $sp^2 - s$ सिग्मा आबंध बनाते हैं। एक कार्बन परमाणु का असंकरित कक्षक $2p_x$ अथवा $2p_y$ दूसरे कार्बन परमाणु के समान कक्षक के साथ पार्श्व (Sidewise) अतिव्यापन द्वारा दुर्बल π आबंध बनाता है जिसमें कार्बन तथा हाइड्रोजन परमाणुओं के तल के ऊपर तथा नीचे समान इलेक्ट्रॉन अभ्र होता है।

इस प्रकार एथीन अणु में C–C के मध्य एक sp^2–sp^2 संकरित कक्षकों में सिग्मा (σ) आबंध तथा एक पाई (π) आबंध (जिसकी लंबाई 134 pm होती है, जो p-कक्षकों के मध्य होता है) संकरण में प्रयोग नही होते एवं अणु के तल के लंबवत होते हैं। C–H आबंध में (sp^2-s) सिग्मा (σ) आबंध की लंबाई 108 pm होती है एवं H–C–H एवं H–C–C आबंध कोण क्रमश: 117.6° 121° होता है।

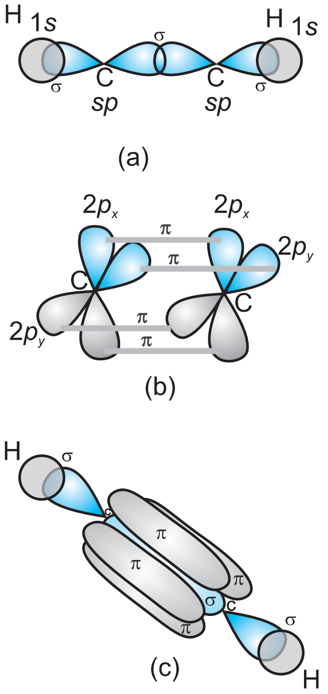
एथीन अणु में सिग्मा (σ) एवं पाई (π) आबंधों का बनना चित्र 4.15 में दर्शाया गया है।

C_2H_2 में sp संकरण– इथाइन अणु के बनने में दोनों कार्बन परमाणु sp संकरण दर्शाते हैं। उनपर दो–दो असंकरित ($2p_y$ तथा $2p_x$) कक्षक होते हैं।



चित्र 4.15 एथीन में सिग्मा तथा π- आबंधों का बनना

© NCERT not to be republished



चित्र 4.16 एथाइन में सिग्मा तथा पाई-आबंधों का बनना

एक कार्बन परमाणु का *sp* संकर कक्षक दूसरे कार्बन परमाणु के *sp* संकर कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा C – C सिग्मा आबंध बनाता है। बचे हुए संकर कक्षक हाइड्रोजन के अर्ध-भृत 1*s* कक्षकों से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा सिग्मा आबंध बनाते हैं। दोनों कार्बन परमाणुओं पर उपस्थित दो-दो असंकरित कक्षक पार्श्व अतिव्यापन द्वारा दो पाई-आबंध बनाते हैं। इस प्रकार इथाइन में दो कार्बन परमाणुओं के बीच उपस्थित त्रि-आबंध, एक सिग्मा तथा दो पाई आबंधों से बना होता है, जैसा चित्र 4.16 में दर्शाया गया है।

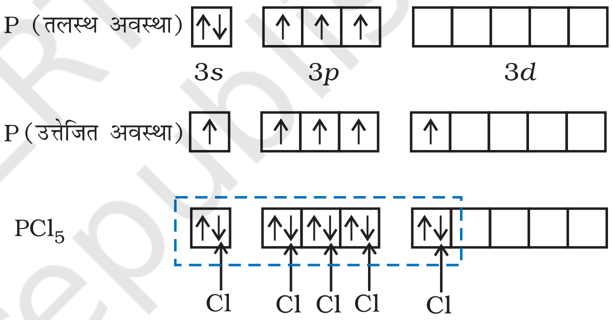
4.6.3 *d*-कक्षकों वाले तत्त्वों में संकरण

तृतीय आवर्त तत्त्वों में *s* तथा *p* कक्षकों के साथ-साथ *d* कक्षक भी उपस्थित होते हैं। इन *d* कक्षकों की ऊर्जा 3*s* 3*p* एवं 4*s*, 4*p* कक्षकों की ऊर्जा के समतुल्य होती है। 3*p* ओर 4*s* कक्षकों की ऊर्जा में अधिक अंतर होने के कारण 3*p*, 3*d* एवं 4*s* कक्षकों का संकरण संभव नहीं है।

s, *p* तथा *d* कक्षकों के संकरण के मुख्य प्रकारों को यहाँ नीचे सारांश में दिया गया है–

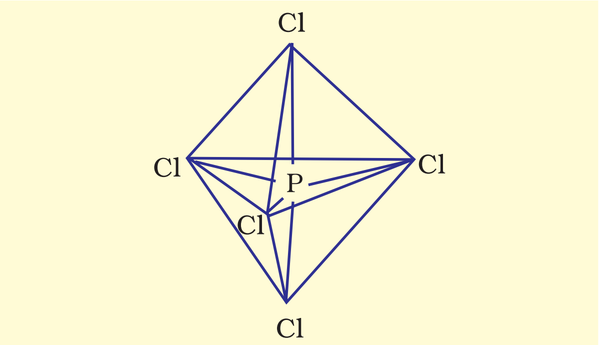
अणु/आयन की आकृति	संकरण का प्रकार	परमाण्विक कक्षक	उदाहरण
वर्ग-समतली	dsp^2	$d+s+p(2)$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Pt(Cl)_4]^{2-}$
त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	sp^3d	$s+p(3)+d$	PF_5, PCl_5
वर्ग पिरामिडि	sp^3d^2	$s+p(3)+d(2)$	BrF_5
अष्टफलकीय	sp^3d^2 d^2sp^3	$s+p(3)+d(2)$ $d(2)+s+p(3)$	SF_6, $[CrF_6]^{3-}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

(i) PCl_5 का बनना (sp^3d संकरण)– फॉस्फोरस परमाणु (Z = 15) की तलस्थ अवस्था इलेक्ट्रॉनी विन्यास को नीचे दर्शाया गया है। फॉस्फोरस की आबंध निर्माण परिस्थितियों में 3*s* कक्षक से एक इलेक्ट्रॉन अयुग्मित होकर रिक्त $3d_{z^2}$ कक्षक में प्रोन्नत हो जाता है। इस प्रकार फॉस्फोरस की उत्तेजित अवस्था के विन्यास को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–



पाँच क्लोरीन परमाणुओं द्वारा प्रदत्त इलेक्ट्रॉन युग्मों द्वारा भरे गए sp^3d संकरित कक्षक

इस प्रकार पाँच कक्षक (एक *s*, तीन *p* तथा एक *d* कक्षक) संकरण के लिए उपलब्ध होते हैं। इनके संकरण द्वारा पाँच sp^3d संकर कक्षक प्राप्त होते हैं, जो त्रिकोणीय द्वि-पिरामिड के पाँच कोनों की ओर उन्मुख होते हैं, जैसा चित्र 4.17 में दर्शाया गया है।

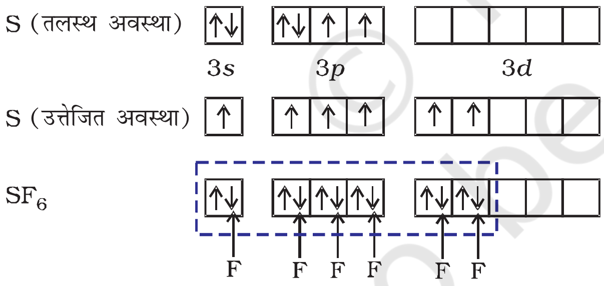


चित्र 4.17 PCl_5 अणु की त्रिकोणीय द्वि-पिरामिडी ज्यामिति

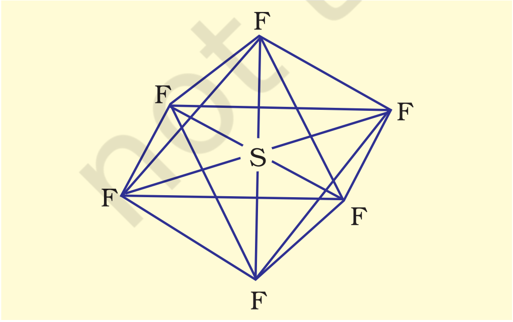
© NCERT not to be republished

यहाँ यह ध्यान देने योग्य बात है कि त्रिकोणीय द्विपिरामिडी ज्यामिति में सभी आबंध कोण बराबर नहीं होते हैं। PCl_5 में फॉस्फोरस के पाँच sp^3d संकर कक्षक क्लोरीन परमाणुओं के अर्ध-भृत कक्षकों से अतिव्यापन द्वारा पाँच P – Cl सिग्मा-आबंध बनाते हैं। इनमें से तीन P – Cl आबंध एक तल में होते हैं तथा परस्पर 120° का कोण बनाते हैं। इन्हें 'विषुवतीय आबंध, (Equatorial) कहते हैं। अन्य दो P – Cl आबंध क्रमशः विषुवतीय तल के ऊपर और नीचे होते हैं तथा तल से 90° का कोण बनाते हैं। इन्हें अक्षीय आबंध (Axial) कहते हैं। चूँकि अक्षीय आबंध इलेक्ट्रॉन युग्मों में विषुवतीय आबधी-युग्मों से अधिक प्रतिकर्षण अन्योन्यक्रियाएँ होती हैं, अतः ये आबंध विषुवतीय आबंधों से लंबाई में कुछ अधिक तथा प्रबलता में कुछ कम होते हैं। इसके परिणामस्वरूप PCl_5 अत्यधिक क्रियाशील होता है।

(ii) SF_6 का बनना (sp^3d^2 संकरण)– SF_6 में केंद्रीय सल्फर परमाणु की तलस्थ अवस्था इलेक्ट्रॉन विन्यास $3s^2\,3p^4$ है। उत्तेजित अवस्था में उपलब्ध छः कक्षक, अर्थात् एक *s*, तीन *p* तथा *d* कक्षक अर्ध-भृत होते हैं। ये संकरण द्वारा छः sp^3d^2 संकर बनाते हैं, जो एक समअष्टफलक के छः कोणों की ओर प्रक्षिप्त होते हैं। ये संकर कक्षक फ्लुओरीन परमाणुओं के अर्ध-भृत कक्षकों से अतिव्यापन द्वारा छः S – F सिग्मा आबंध बनाते हैं। इस प्रकार SF_6 अणु की एक समअष्टफलकीय ज्यामिति होती है, जैसा चित्र 4.18 में दर्शाया गया है।



sp^3d^2 संकरण



चित्र 4.18 SF_6 अणु की अष्टफलकीय ज्यामिति

4.7 आण्विक कक्षक सिद्धांत

आण्विक कक्षक सिद्धांत एफ. हुंड तथा आर.एस. मुलिकन द्वारा सन् 1932 में विकसित किया गया। इस सिद्धांत के मुख्य लक्षण निम्नलिखित हैं–

(i) जिस प्रकार परमाणु में इलेक्ट्रॉन विभिन्न परमाणु कक्षकों में उपस्थित रहते हैं, उसी प्रकार अणु में इलेक्ट्रॉन विभिन्न आण्विक कक्षकों में उपस्थित रहते हैं।

(ii) आण्विक कक्षक तुल्य ऊर्जाओं एवं उपयुक्त सममिति परमाणु कक्षकों के संयोग से बनते हैं।

(iii) परमाणु कक्षक में कोई इलेक्ट्रॉन केवल एक ही नाभिक के प्रभाव में रहता है, जबकि आण्विक कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन दो या दो से अधिक नाभिकों द्वारा प्रभावित होता है। यह संख्या अणु में परमाणुओं की संख्या पर निर्भर करती है। इस प्रकार परमाणु कक्षक एकलकेंद्रीय होता है, जबकि आण्विक कक्षक बहुकेंद्रीय होता है।

(iv) बने हुए आण्विक कक्षकों की संख्या संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की संख्या के बराबर होती है। जब दो परमाणु कक्षकों को मिलाया जाता है, तो दो आण्विक कक्षक प्राप्त होते हैं। इनमें से एक **'आबंधन आण्विक कक्षक'** और दूसरा **प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक** कहाजाता है।

(v) आबंधन आण्विक कक्षक की ऊर्जा कम होती है। अतः उसका स्थायित्व संगत प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक से अधिक होता है।

(vi) जिस प्रकार किसी परमाणु के नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉन प्रायिकता वितरण परमाणु कक्षक द्वारा दिया जाता है, उसी प्रकार किसी अणु में नाभिकों के समूह के चारों ओर इलेक्ट्रॉन प्रायिकता वितरण आण्विक कक्षक द्वारा दिया जाता है।

(vii) परमाणु कक्षकों की भाँति आण्विक कक्षकों को भी पाउली सिद्धांत तथा हुंड के नियम का पालन करते हुए ऑफबाऊ नियम के अनुसार भरा जाता है।

4.7.1 आण्विक कक्षकों का निर्माण : परमाणु-कक्षकों का रैखिक संयोग

जैसा आप जानते हैं, तरंग यांत्रिकी के अनुसार परमाणु कक्षक को एक तरंग फलन (ψ) के रूप में दर्शाया जा सकता है। यह फलन इलेक्ट्रॉन तरंग के आयाम (Amplitude) को दर्शाता है तथा इसे श्रोडिंगर समीकरण के हल द्वारा प्राप्त किया जाता है, परंतु एक से अधिक इलेक्ट्रॉन वाले निकाय के लिए श्रोडिंगर समीकरण का हल नहीं किया जा सकता। इसलिए आण्विक

© NCERT not to be republished

कक्षक, जो अणुओं के लिए एक इलेक्ट्रॉन तरंग फलन है, को श्रोडिंगर समीकरण के हल से सीधे प्राप्त करना कठिन है। इस कठिनाई का निराकरण एक सन्निकट (Approximation) विधि के सहारे किया जाता है। इस विधि को 'परमाणु कक्षकों का रैखिक संयोग' (Linear Combination of Atomic Orbitals, **LCAO**) कहते हैं।

आइए, हम एक समनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणु, H_2 पर इस विधि का अनुप्रयोग करें। मान लें कि हाइड्रोजन अणु दो हाइड्रोजन परमाणुओं A तथा B से बना है। दोनों परमाणु एक समान ही हैं, केवल सुविधा के लिए उन्हें A तथा B से चिह्नित किया गया है। प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु की मूल अवस्था में उसके 1*s* कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होता है। इन परमाणु कक्षकों को हम तरंग फलनों ψ_A तथा ψ_B द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं। गणितीय रूप से आण्विक कक्षकों को परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोग व्यक्तिगत परमाणु कक्षकों के तरंग फलनों ψ_A तथा ψ_B के योग या अंतर द्वारा किया जाता है, जैसा नीचे दर्शाया गया है।

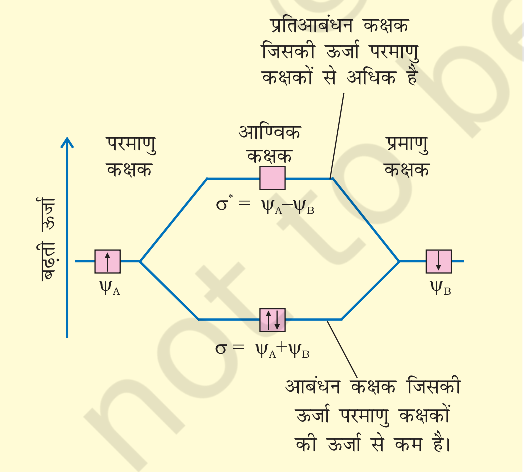
$$\psi_{MO} = \psi_A \pm \psi_B$$

इस प्रकार दो आण्विक कक्षक σ तथा σ* प्राप्त होते हैं।

$\sigma = \psi_A + \psi_B$

$\sigma^* = \psi_A - \psi_B$

परमाणु कक्षकों के योग से बनने वाले आण्विक कक्षक σ को **आबंधन आण्विक कक्षक** तथा परमाणु कक्षकों के अंतर से बनने वाले आण्विक कक्षक, σ*, को '**प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक**' कहते हैं (चित्र 4.19)।



चित्र 4.19 *दो परमाणु क्रमशः A तथा B पर केंद्रित परमाणु कक्षकों ψ_A तथा ψ_B के रैखिक संयोग से आबंधन (σ) तथा प्रतिआबंधन (σ*) आण्विक कक्षकों का निर्माण।*

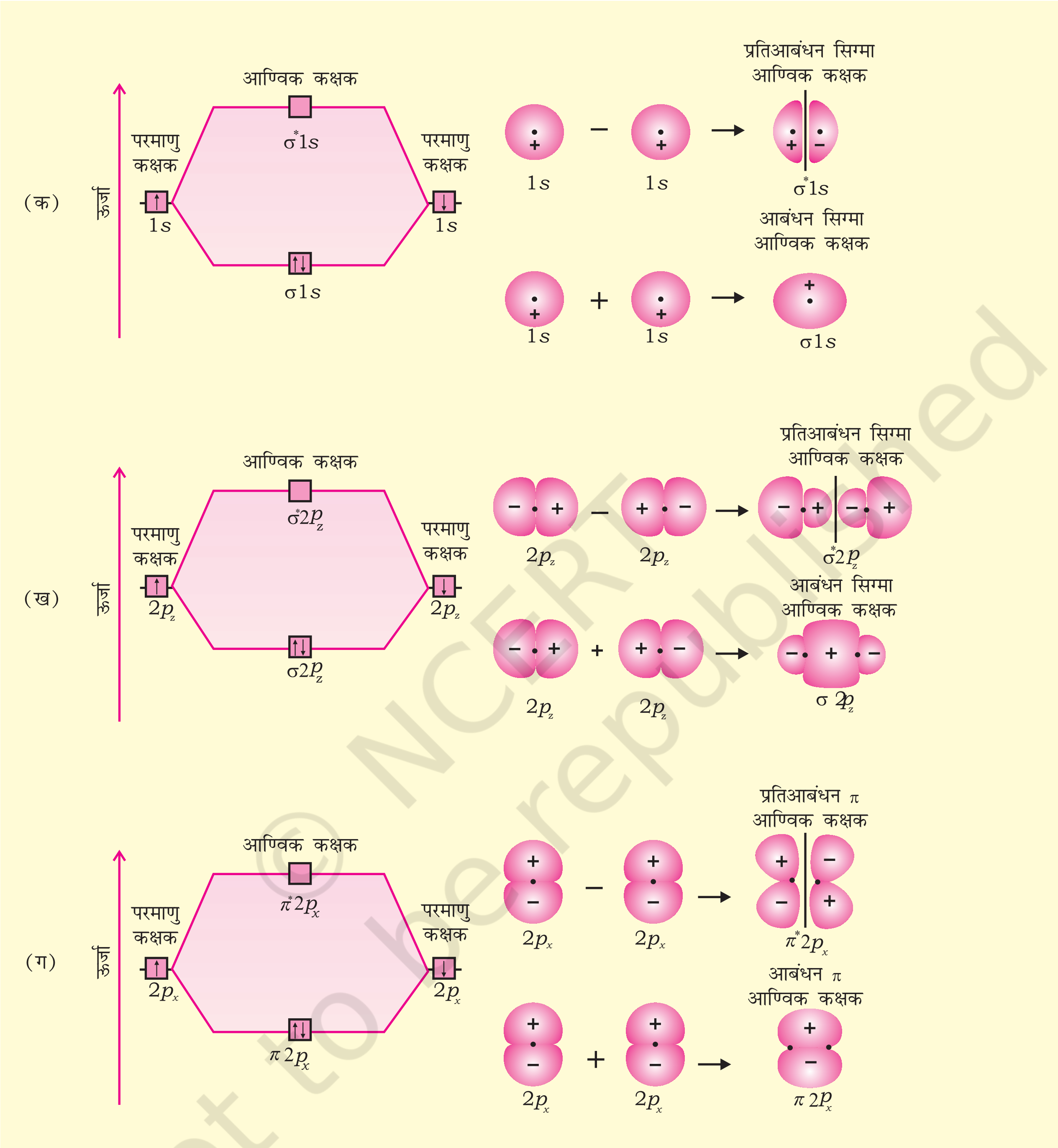
गुणात्मक तौर पर आण्विक कक्षकों का बनना संयोग करने वाले परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन तरंगों के रचनात्मक (Constructive) तथा विनाशी (Destructive) व्यतिकरण (Interference) के रूप में समझा जा सकता है। आबंधन आण्विक कक्षक के निर्माण में आबंधी परमाणुओं की दो इलेक्ट्रॉन तरंगें एक दूसरे को प्रबलित करती हैं, अर्थात् इनमें रचनात्मक व्यतिकरण होता है। दूसरी ओर प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक के निर्माण में ये इलेक्ट्रॉन तरंगें एक-दूसरे को निरस्त करती हैं, अर्थात् इनमें विनाशी व्यतिकरण होता है। इनके परिणामस्वरूप आबंधन आण्विक कक्षक में अधिकांश इलेक्ट्रॉन घनत्व आबंधित परमाणुओं के बीच अवस्थित होता है। नाभिकों के बीच प्रतिकर्षण बहुत कम होता है, जबकि प्रतिआबंधी आण्विक कक्षक में अधिकांश इलेक्ट्रॉन घनत्व दोनों नाभिकों के बीच के क्षेत्र से दूर अवस्थित होता है। वास्तव में दोनों नाभिकों के मध्य एक निस्पंद तल (Nodal Plane) होता हैं, जहाँ पर इलेक्ट्रॉन घनत्व शून्य होता है। अतः नाभिकों के बीच उच्च प्रतिकर्षण होता है। आबंधी आण्विक कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉन नाभिकों को परस्पर बांधे रखने की प्रवृत्ति रखते हैं। अतः ये अणु को स्थायित्व प्रदान करते हैं। इस प्रकार एक आबंधन आण्विक कक्षक उन परमाणु कक्षकों से सदैव कम ऊर्जा रखता है, जिनके संयोग से वह बनता है। इसके विपरीत प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक में इलेक्ट्रॉन अणु को अस्थायी कर देते हैं। इलेक्ट्रॉनों एवं नाभिकों के बीच आकर्षण इस कक्षक में इलेक्ट्रॉनों के बीच परस्पर प्रतिकर्षण से कम होता है और इससे ऊर्जा में सकल वृद्धि होती है।

यहाँ ध्यान देने योग्य बात यह है कि प्रतिआबंधन कक्षक की ऊर्जा संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से उतनी मात्रा में अधिक हो जाती है, जितनी मात्रा में आबंधन आण्विक कक्षक की ऊर्जा कम होती है। इस प्रकार दोनों आण्विक कक्षकों की कुल ऊर्जा वही रहती है, जो दो मूल परमाणु-कक्षकों की होती है।

4.7.2 परमाणु कक्षकों के संयोग की शर्तें

परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोग से आण्विक कक्षकों के निर्माण के लिए निम्नलिखित शर्तें अनिवार्य हैं–

1. संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा समान या लगभग समान होनी चाहिए। इसका तात्पर्य यह है कि एक 1*s* कक्षक दूसरे 1*s* कक्षक से संयोग कर सकता है परंतु 2*s* कक्षक से नहीं, क्योंकि 2*s* कक्षक की ऊर्जा 1*s* कक्षक की



***चित्र 4.20** (क) 1s परमाणु कक्षकों (ख) $2p_z$ परमाणु कक्षकों तथा (ग) $2p_x$ परमाणु कक्षकों के संयोगों से बने आबंधन एवं प्रतिआबंधन आण्विक कक्षकों की रूपरेखा तथा उनकी ऊर्जाएँ*

© NCERT not to be republished

ऊर्जा से कहीं अधिक होती है। यह सत्य नहीं है यदि परमाणु भिन्न प्रकार के हैं।

2. संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की आण्विक अक्ष के परित: समान सममिति होनी चाहिए। परिपाटी के अनुसार z-अक्ष को आण्विक अक्ष मानते हैं। यहाँ यह तथ्य महत्त्वपूर्ण है कि समान या लगभग समान ऊर्जा वाले परमाणु कक्षक केवल तभी संयोग करेंगे, जब उनकी सममिति समान है, अन्यथा: नहीं। उदाहरणार्थ–$2p_z$ परमाणु–कक्षक दूसरे परमाणु के $2p_z$

कक्षक से संयोग करेगा, परंतु $2p_x$ या $2p_y$ कक्षकों से नहीं, क्योंकि उनकी सममितियाँ समान नहीं हैं।

3. संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों को अधिकतम अतिव्यापन करना चाहिए। जितना अधिक अतिव्यापन होगा, आण्विक कक्षकों के नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व उतना ही अधिक होगा।

4.7.3 आण्विक कक्षकों के प्रकार

द्वि-परमाणुक अणुओं के आण्विक कक्षकों को σ (सिग्मा), π (पाई), δ (डेल्टा) आदि द्वारा नामित किया जाता है। इस नामकरण में सिग्मा आण्विक कक्षक आबंध अक्ष के परितः सममित होते हैं, जबकि π आण्विक कक्षक सममित नहीं होते। उदाहरण के लिए– दो नाभिकों पर केंद्रित 1*s* कक्षकों का रैखिक संयोग दो आण्विक कक्षकों को उत्पन्न करता है। जो आबंध अक्ष के परितः सममित होते हैं। इन्हें σ_{1s} तथा σ_{1s^*} आण्विक कक्षक कहते हैं [(चित्र 4.20(अ)]। **यदि अंतरनाभिकीय अक्ष को *z*-दिशा में लिया जाए, तो यह देखा जा सकता है कि दो परमाणुओं के $2p_z$ कक्षकों के रैखिक संयोग से भी दो सिग्मा आण्विक कक्षक उत्पन्न होंगे। इन्हें $\sigma 2p_z$ तथा $\sigma^* 2p_z$ से निरूपित करते हैं [चित्र 4.20 ख]।**

$2p_x$ तथा $2p_y$ कक्षकों के अतिव्यापन से मिलने वाले आण्विक कक्षक आबंध कक्ष के परितः सममित नहीं होते। ऐसा आण्विक तल के ऊपर धनात्मक लोब तथा आण्विक तल के नीचे ऋणात्मक लोब होने के कारण होता है। ऐसे आण्विक कक्षकों को π और π* द्वारा चिह्नित करते हैं [चित्र 4.20 ग]। आबंधन आण्विक कक्षक में अंतरानाभिक अक्ष के ऊपर एवं नीचे अधिकतम इलेक्ट्रॉन घनत्व रहता है, परंतु प्रतिबंधन आण्विक कक्षक π* में नाभिकों के मध्य एक नोड़ होता है।

4.7.4 आण्विक कक्षकों का ऊर्जा-स्तर आरेख

हमने देखा कि दो परमाणुओं पर उपस्थित 1*s* परमाणु कक्षक संयोग द्वारा दो आण्विक कक्षकों का निर्माण करते हैं, जिन्हें $\sigma 1s$ तथा $\sigma^* 1s$ नामित किया जाता है। इसी प्रकार दो परमाणुओं के आठ परमाणु कक्षक (2*s* तथा 2*p*) रैखिक संयोग द्वारा निम्नलिखित आठ आण्विक कक्षकों का निर्माण करते हैं–

प्रतिआबंधी आण्विक कक्षक σ^*2s, σ^*2p_z, π^*2p_x, π^*2p_y आबंधी आण्विक कक्षक: $\sigma 2s$, $\sigma 2p_z$, $\pi 2p_x$, $\pi 2p_y$

इन आण्विक कक्षकों के ऊर्जा-स्तर प्रायोगिक तौर पर स्पेक्ट्रमी विधि द्वारा प्राप्त किए जाते हैं। द्वितीय आवर्त के तत्त्वों के समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं (O_2, F_2) के आण्विक कक्षकों की ऊर्जा का बढ़ता क्रम इस प्रकार है–

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < (\pi 2p_x = \pi 2p_y) < (\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y) < \sigma^* 2p_z$$

द्वितीय आवर्त के शेष अणुओं (जैसे– Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2) के द्विपरमाणुक अणुओं के लिए आण्विक कक्षकों की ऊर्जा का क्रम ऊपर दिए गए क्रम से भिन्न होता है। उदाहरण के लिए– B_2, C_2, N_2 आदि द्विपरमाणुक अणुओं के आण्विक कक्षकों का प्रायोगिक तौर पर निर्धारित ऊर्जा-क्रम इस प्रकार है–

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < (\pi 2p_x = \pi 2p_y) < \sigma 2p_z < (\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y) < \sigma^* 2p_z$$

आण्विक कक्षकों की ऊर्जा के क्रमों में महत्त्वपूर्ण अंतर यह है कि $\sigma 2p_z$ कक्षक की ऊर्जा $\pi 2p_x$ तथा $\pi 2p_y$ आण्विक कक्षकों से अधिक होती है।

4.7.5 इलेक्ट्रॉनी विन्यास तथा आण्विक व्यवहार

विभिन्न आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण 'इलेक्ट्रॉनिक विन्यास' कहलाता है। इलेक्ट्रॉनों को कक्षकों की ऊर्जा के बढ़ते हुए क्रम में भरा जाता है।

अणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से अणु के बारे में महत्त्वपूर्ण सूचना प्राप्त हो सकती है, जैसा आगे विवेचित है।

अणुओं का स्थायित्व : यदि आबंधी आण्विक कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या N_b तथा प्रतिआबंधन कक्षकों में संख्या N_a हो, तो

(i) अणु स्थायी होगा, यदि $N_b > N_a$ हो

(ii) अणु अस्थायी होगा, यदि $N_a > N_b$ हो

(i) में आबंधन इलेक्ट्रॉनों की संख्या अधिक होने के कारण आबंधी प्रभाव प्रबलतम होता है, जिससे एक स्थायी अणु प्राप्त होता है। दूसरी ओर (ii) में प्रति-आबंधन प्रभाव प्रबल होता है, जिसके परिणामस्वरूप अणु अस्थायी होता है।

आबंध कोटि (Bond Order) :

आबंध कोटि को आबंधी आण्विक कक्षकों एवं प्रति-आबंधी आण्विक कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के अंतर के आधे के रूप में परिभाषित किया जाता है–

$$\text{आबंध कोटि} = \frac{1}{2}(N_b - N_a)$$

आबंध कोटि किसी अणु में उपस्थित सहसंयोजी आबंधों की संख्या बताती है। यदि $N_b > N_a$ हो, तो आबंध कोटि धनात्मक होगी तथा अणु स्थायी होगा और यदि आबंध कोटि ऋणात्मक ($N_b < N_a$) या शून्य ($N_b = N_a$) हो, तो अणु अस्थायी होगा।

आबंध की प्रकृति

जैसा बताया गया है, आबंध-कोटि किसी अणु में उपस्थित सहसंयोजी आबंधों की संख्या बताती है। उदाहरणार्थ– यदि आबंध कोटि 1, 2 या 3 हो, तो उसमें क्रमश: एकल, द्वि अथवा त्रि आबंध होंगे।

आबंध-लंबाई

सामान्यत: किसी अणु में दो परमाणुओं के बीच आबंध कोटि आबंध लंबाई का एक सन्निकट माप होता हैं। आबंध लंबाई आबंध-कोटि के व्युत्क्रमानुपी होती है। जैसे-जैसे आबंध कोटि बढ़ती है, वैसे-वैसे आबंध लंबाई घटती जाती है।

चुंबकीय स्वभाव

यदि किसी अणु के सभी आण्विक कक्षक द्वि-पूरित युग्मित हों, तो पदार्थ प्रतिचुंबकीय (Diamagnetic) होता है। ऐसे अणु चुंबकीय क्षेत्र में प्रतिकर्षित होते हैं, परंतु यदि किसी अणु के एक या अधिक आण्विक कक्षकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हों, तो वह अणु अनुचुंबकीय (Paramagnetic) होता है। ऐसे अणु चुंबकीय क्षेत्र में आकर्षित होते हैं।

4.8 समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं में आबंधन

इस खंड में हम कुछ समनाभिकीय अणुओं में आबंधन की चर्चा करेंगे।

1. हाइड्रोजन अणु (H_2) : यह हाइड्रोजन के दो परमाणुओं के संयोजन से बनता है। प्रत्येक हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होता है। अत: हाइड्रोजन के अणु में कुल दो इलेक्ट्रॉन होंगे, जो $\sigma 1s$ आण्विक कक्षक में उपस्थित होंगे। हाइड्रोजन अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा।

$$H_2 : (\sigma 1s)^2$$

हाइड्रोजन अणु की आबंध कोटि को इस प्रकार परिकलित किया जा सकता है।

$$\text{आबंध कोटि} = \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{2-0}{2} = 1$$

इसका अर्थ यह है कि हाइड्रोजन अणु में हाइड्रोजन के दो परमाणु एक-दूसरे से एकल सहसंयोजी आबंध द्वारा आबंधित होते हैं। हाइड्रोजन अणु की वियोजन ऊर्जा 438 kJ mol^{-1} पाई गई है तथा आबंध लंबाई का प्रायोगिक मान 74 pm है। चूँकि हाइड्रोजन अणु में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है, इसलिए यह प्रतिचुंबकीय है।

2. हीलियम अणु (He_2) : हीलियम परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2$ है। प्रत्येक हीलियम परमाणु में दो इलेक्ट्रॉन होते हैं, अर्थात् He_2 अणु में कुल चार इलेक्ट्रॉन होंगे।

ये इलेक्ट्रॉन $\sigma 1s$ तथा $\sigma 1s$ आण्विक कक्षकों में भरे जाएँगे तथा He_2 का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा।

$He_2 : (\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$ तथा

He_2 की आबंध कोटि $= \frac{1}{2}(2-2) = 0$

चूँकि He_2 के लिए आबंध कोटि शून्य है, अत: यह अणु अस्थायी होगा तथा इसका अस्तित्व नहीं होगा! इसी प्रकार यह दर्शाया जा सकता है कि Be_2 अणु $[(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2]$ भी नहीं बनेगा।

3. लीथियम अणु (Li_2) : लीथियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^1$ है। लीथियम के प्रत्येक परमाणु में तीन इलेक्ट्रॉनिक होंगे। इसलिए Li_2 अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा–

$$Li_2 : (\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2$$

इस विन्यास को KK $(\sigma 2s)^2$ द्वारा भी प्रदर्शित किया जाता है, जहाँ KK, पूर्ण K कोश रचना $((\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2)$ दर्शाता है।

Li_2 अणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से स्पष्ट है कि इसमें चार इलेक्ट्रॉन आबंधी आण्विक कक्षकों में तथा दो इलेक्ट्रॉन प्रतिआबंधी आण्विक कक्षक में उपस्थित हैं। अत: इसकी आबंध काटी $= \frac{1}{2}(4-2) = 1$ होगी। इसका अभिप्राय यह है कि Li_2 अणु स्थायी है। चूँकि इसमें कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नही है, इसलिए यह प्रतिचुंबकीय होगा। वास्तव में यह पाया गया है कि वाष्प प्रावस्था में Li_2 अणुओं का अस्तित्व होता है, जो प्रतिचुंबकीय होते हैं।

4. कार्बन अणु (C_2) : कार्बन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p^2$ है। (C_2) के अणु में कुल 12 इलेक्ट्रॉन होंगे। तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा।

$$C_2 : (\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2P_x^2 = \pi 2P_y^2)$$

अथवा $KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2P_x^2 = \pi 2P_y^2)$

C_2 की आबंध कोटि $= \frac{1}{2}(8-2) = 2$ तथा

C_2 को प्रतिचुंबकीय होना चाहिए! वस्तुत: वाष्प अवस्था में C_2 प्रतिचुंबकीय है C_2 के अणुओं में दोनों आबंध पाई-आबंध होते है, क्योंकि दो π.आबंधन आण्विक कक्षकों में चार इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। अधिकांश अन्य अणुओं में द्वि-आबंध, एक सिग्मा तथा एक पाई आबंध से बना होता है। समान रूप से N_2 अणु में आबंधन को समझाया जा सकता है।

© NCERT not to be republished

5. ऑक्सीजन अणु (O_2) : ऑक्सीजन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ है। चूँकि प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु में 8 इलेक्ट्रॉन होते हैं, ऑक्सीजन अणु में कुल 16 इलेक्ट्रॉन होंगे। O_2 अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा–

$$O_2:\ (\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2$$

$$\left(\pi\ 2p_x^{\ 2} \equiv \pi\ 2p_y^{\ 2}\right)\ \left(\pi^* 2p_x^{\ 1} \equiv \pi^* 2p_y^{\ 1}\right)$$

अथवा

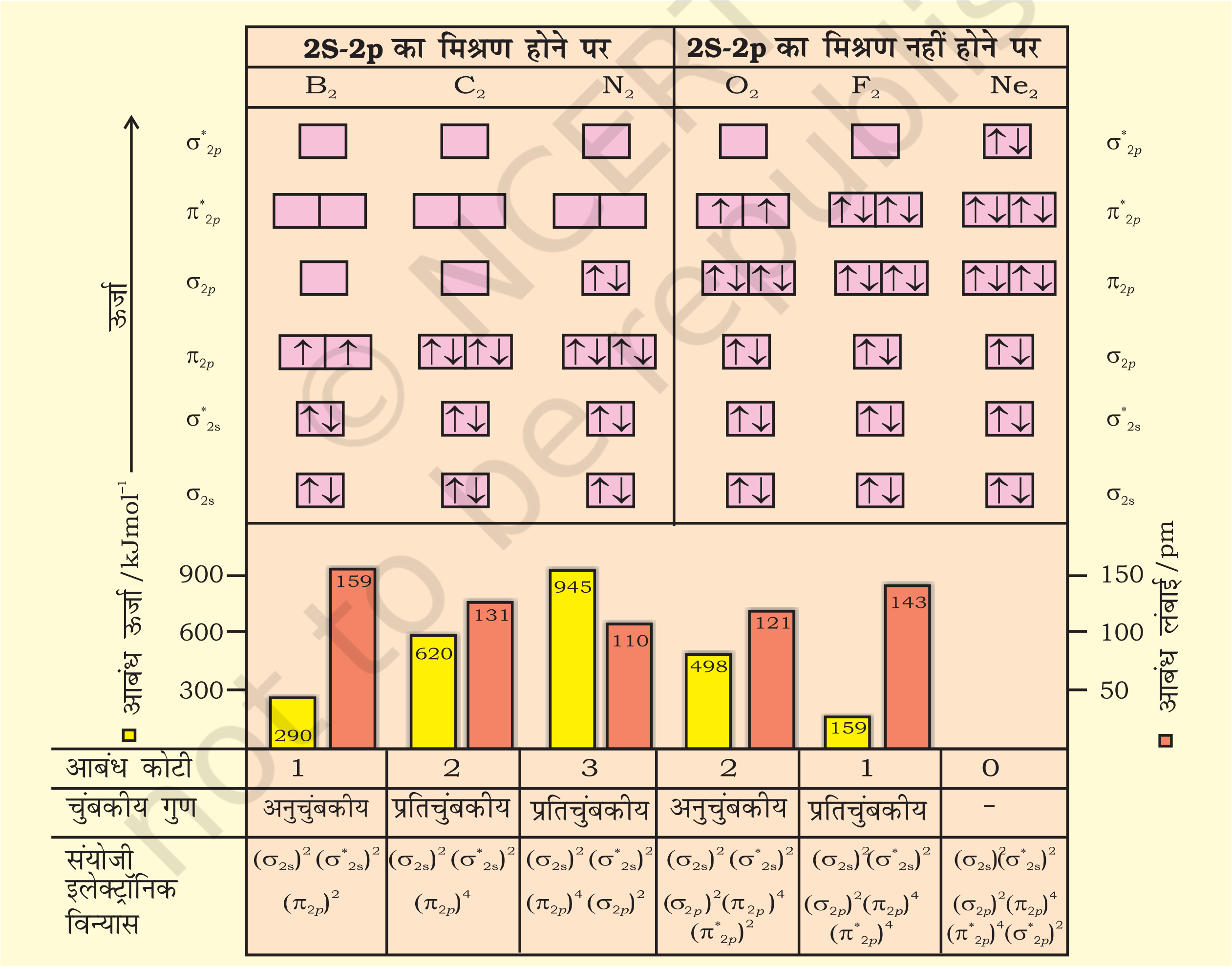
$$O_2:\ \left[\begin{matrix} KK\ (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 \\ (\pi 2p_x^2 \equiv \pi 2p_y^2), (\pi^* 2p_x^1 \equiv \pi^* 2p_y^1) \end{matrix}\right]$$

O_2 के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से यह स्पष्ट है कि इसमें 10 इलेक्ट्रॉन आबंधन आण्विक कक्षकों में तथा 6 इलेक्ट्रॉन प्रतिआबंधन आण्विक कक्षकों में उपस्थित होते हैं। अतः इसकी आबंध-कोटि होगी–

$$\text{आबंध-कोटि} = \frac{1}{2}(N_b - N_a) = \frac{1}{2}[10-6] = 2$$

इसलिए O_2 के अणु में ऑक्सीजन परमाणु एक द्वि-आबंध द्वारा जुड़े होते हैं। इसके ऑक्सीजन अणु के π^*2p_x तथा π^*2p_y आण्विक कक्षकों में एक-एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। इसके अनुसार, **ऑक्सीजन अणु को अनुचुंबकीय होना चाहिए। ऐसा प्रायोगिक तौर पर पाया भी गया है।** इस प्रकार आण्विक कक्षक सिद्धांत ऑक्सीजन के अनुचुंबकीय व्यवहार की व्याख्या करने में समर्थ है।

इसी प्रकार आवर्त सारणी के द्वितीय आवर्त के अन्य समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखे जाकते हैं। B_2 से Ne_2 तक के अणुओं के लिए आण्विक कक्षक विन्यास तथा आण्विक गुण चित्र 4.21 में दिए गए हैं।



चित्र 4.21 B_2 से Ne_2 तक के लिए आण्विक कक्षक तथा आण्विक गुण

© NCERT not to be republished

आण्विक कक्षकों का क्रम तथा उनमें इलेक्ट्रॉनों की संख्या दर्शाई गई है। आबंध-ऊर्जा, आबंध-कोटि, चुंबकीय गुण तथा संयोजी इलेक्ट्रॉन विन्यास कक्षक आरेखों के नीचे प्रदर्शित हैं।

4.9 हाइड्रोजन आबंधन

नाइट्रोजन, ऑक्सीजन तथा फ्लुओरीन–ये तीन अत्यधिक विद्युत् ऋणात्मक तत्त्व जब परमाणु सहसंयोजक आबंध द्वारा हाइड्रोजन परमाणु से जुड़े होते हैं, तब सहसंयोजी आबंध के इलेक्ट्रॉन अधिक विद्युत् ऋणात्मक तत्त्व की ओर स्थानांतरित हो जाते हैं। फलस्वरूप प्राप्त आंशिक धनावेशित हाइड्रोजन परमाणु किसी दूसरे विद्युत् ऋणात्मक परमाणु के साथ एक नया आबंध बनाता है। इस आबंध को 'हाइड्रोजन आबंध' कहते हैं। यह आबंध सहसंयोजी आबंध से दुर्बल होता है। उदाहरणार्थ– HF में एक अणु के हाइड्रोजन परमाणु तथा दूसरे अणु के फ्लुओरीन परमाणु के बीच हाइड्रोजन आबंध बनता है। इसे इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

$$.......H^{\delta+} - F^{\delta-}.......H^{\delta+} - F^{\delta-}.......H^{\delta+} - F^{\delta-}$$

यहाँ पर हाइड्रोजन आबंध दो परमाणुओं के बीच एक सेतु का कार्य करता है, जो एक परमाणु को सहसंयोजक आबंध तथा दूसरे को हाइड्रोजन आबंध द्वारा जोड़कर रखता है। हाइड्रोजन आबंध को डॉटेड रेखा (.......) द्वारा दर्शाते हैं, जबकि सहसंयोजन आबंध को ठोस रेखा (–) द्वारा दर्शाते हैं। **इस प्रकार हाइड्रोजन आबंध को उस आकर्षण बल के रूप में परिभाषित किया जा सकता है, जो एक अणु के हाइड्रोजन परमाणु को दूसरे अणु के विद्युत् ऋणात्मक परमाणु (F,O या N) से बांधता है।**

4.9.1 हाइड्रोजन आबंध बनने का कारण

जब हाइड्रोजन परमाणु किसी प्रबल विद्युत् ऋणात्मक तत्त्व 'X' से आबंधित होता है, तो सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म हाइड्रोजन परमाणु से दूर हो जाता है। परिणामस्वरूप हाइड्रोजन परमाणु दूसरे परमाणुओं 'X' के सापेक्ष अत्यधिक विद्युत् धनात्मक हो जाता है। चूँकि इलेक्ट्रॉन 'X' परमाणु की ओर स्थानांतरित हो जाते हैं, इसलिए हाइड्रोजन परमाणु आंशिक धनात्मक आवेश (δ+) ग्रहण करता है, जबकि X परमाणु पर आंशिक ऋणात्मक आवेश (δ–) आ जाता है। इससे एक द्विध्रुवी अणु प्राप्त होता है, जिसके बीच स्थिर वैद्युत बल होता है। इसे इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

$$\overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{X} ...... \overset{+\delta}{H} - \overset{-\delta}{X} ...... \overset{+\delta}{H} - \overset{\delta-}{X}$$

हाइड्रोजन आबंध का परिमाण यौगिक की भौतिक अवस्था पर निर्भर करता है। ठोस अवस्था में यह अधिकतम होता है तथा गैसीय अवस्था में न्यूनतम। इस तरह से हाइड्रोजन आबंध यौगिकों की संरचना तथा गुणधर्मों को प्रबलता से प्रभावित करते हैं।

4.9.2 हाइड्रोजन आबंधों के प्रकार

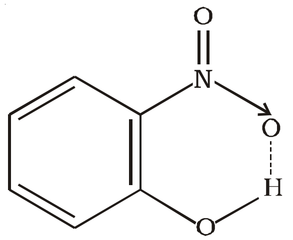
हाइड्रोजन आबंध दो प्रकार के होते हैं–

(i) अंतर-अणुक हाइड्रोजन आबंध

(ii) अंतरा-अणुक हाइड्रोजन आबंध

(i) **अंतर-अणुक हाइड्रोजन आबंध–** ये आबंध समान अथवा विभिन्न यौगिकों के दो अलग-अलग अणुओं के बीच बनते हैं। उदाहरणार्थ– HF अणु, एल्कोहॉल या जल के अणुओं के बीच हाइड्रोजन आबंध।

(ii) **अंतरा-अणुक हाइड्रोजन आबंध–** ये आबंध एक ही अणु में उपस्थित हाइड्रोजन परमाणु तथा अधिक विद्युत् ऋणात्मक परमाणु (F,O,N) के बीच बनता है। उदाहरणार्थ– o-नाइट्रो फिनॉल में हाइड्रोजन, जो ऑक्सीजन के मध्य रहता है।



***चित्र 4.22** o-नाइट्रोफ़ीनॉल अणु में अंतर-अणुक हाइड्रोजन आबंध*

© NCERT not to be republished

सारांश

इलेक्ट्रो धनायनों तथा इलेक्ट्रो ऋणायनों के विरचन की क्रियाविधि को सर्वप्रथम कॉसेल ने संबंधित आयन द्वारा उत्कृष्ट गैस विन्यास की प्राप्ति के साथ संबंधित किया। आयनों के बीच वैद्युत आकर्षण के कारण स्थायित्व उत्पन्न होता है, जो **वैद्युत संयोजकता** का आधाार है।

लूइस ने सर्वप्रथम सहसंयोजी आबंधन की व्याख्या परमाणुओं द्वारा इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के रूप में की। इस प्रक्रिया द्वारा संबंधित परमाणु उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त करते हैं। लूइस बिंदु चिह्न किसी तत्त्व के परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को दर्शाते हैं तथा लूइस बिंदु संरचनाएँ अणुओं में आबंधन का चित्रण करती हैं।

आयनिक यौगिक धनायनों तथा ऋणायनों की निश्चित क्रम में त्रिविमीय व्यवस्था होती है, जिसे 'क्रिस्टल जालक' कहा जाता है। क्रिस्टलीय गैसों में धनायन एवं ऋणायन के मध्य आवेश संतुलित होता है। क्रिस्टल जालक का जालक विरचन एंथैल्पी द्वारा स्थिरीकरण होता है।

दो परमाणुओं के बीच एकल सहसंयोजी आबंध का विरचन एक-एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन द्वारा होता है, जबकि दो या तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों के सहभाजन के फलस्वरूप बहु आबंध निर्मित होते हैं। कुछ आबंधी परमाणुओं पर ऐसे इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होते हैं, जो आबंधन में भाग नहीं लेते। ये 'इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म' कहलाते हैं। लूइस बिंदु संरचना अणु में प्रत्येक परमाणु पर आबंधी युग्मों तथा एकाकी युग्मों को दर्शाती है। **रासायनिक आबंधों के कुछ प्रमुख प्राचल, जैसे–आबंध एंथैल्पी, आबंध कोटि विद्युत् ऋणात्मक्ता तथा आबंध ध्रुवणता यौगिकों के गुणों को प्रभावित करते हैं।**

बहुत से अणुओं तथा बहुपरमाणुक आयनों को मात्र एक लूइस संरचना द्वारा प्रदर्शित नहीं किया जा सकता है। ऐसी स्पीशीज़ के लिए अनेक संरचनाएँ लिखी जाती हैं, जिनके ढाँचे की संरचना समान होती है। ये सभी संरचनाएँ सम्मिलित रूप में अणु या आयन की वास्तविक संरचना प्रदर्शित करती हैं। यह एक महत्त्वपूर्ण तथा अति उपयोगी अवधारणा है, जिसे **'अनुनाद'** कहा जाता है। योगदान देने वाली विहित संरचनाओं का अनुनाद संकर अणु या आयन की वास्तविक संरचना प्रदर्शित करता है।

वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल का उपयोग अणुओं की ज्यामितीय आकृतियों के पूर्वानुमान के लिए किया जाता है। यह मॉडल इस कल्पना पर आधारित है कि अणु में इलेक्ट्रॉन युग्म एक-दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं। इस मॉडल के अनुसार, आण्विक ज्यामिति एकाकी युग्म-एकाकी युग्म, एकाकी युग्म-आबंधी युग्म तथा आबंधी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षणों पर निर्भर करती हैं। इन प्रतिकर्षण बलों का क्रम इस प्रकार है– lp-lp > lp-bp > bp-bp

सहसंयोजी आबंधन का **सहसंयोजकता आबंध सिद्धांत** सहसंयोजी आबंध बनने के ऊर्जा-विज्ञान पर आधारित है, जिसपर लूइस तथा वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल प्रकाश नहीं डालते। मूलत: VB सिद्धांत कक्षकों के अतिव्यापन पर आधारित है। उदाहरणस्वरूप–H_2 अणु का विरचन दो हाइड्रोजन परमाणुओं के एक इलेक्ट्रॉन वाले $1s$ कक्षकों के अतिव्यापन के फलस्वरूप होता है। दो हाइड्रोजन परमाणु जैसे-जैसे निकट आते हैं, वैसे-वैसे निकाय की स्थितिज ऊर्जा कम होती जाती है। साम्य अंतर्नाभिकीय दूरी (आबंध लंबाई) पर निकाय की ऊर्जा न्यूनतम होती है। नाभिकों को और समीप लाने पर निकाय की ऊर्जा तेजी से बढ़ती है, अर्थात् अणु का स्थायित्व कम हो जाता है। कक्षक अतिव्यापन के कारण दोनों नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है, जिसके कारण नाभिक आपस में पास-पास आ जाते हैं। परंतु यह पाया गया है कि केवल अतिव्यापन के आधार पर आबंध एंथैल्पी तथा आबंध लंबाइयों के वास्तविक मान प्राप्त नहीं होते हैं। इसके लिए कुछ अन्य कारकों पर भी विचार करना आवश्यक है।

बहुपरमाणुक अणुओं की विशिष्ट आकृतियों को स्पष्ट करने के लिए पॉलिंग ने परमाणु कक्षकों के संकरण की अवधारणा को प्रस्तुत किया। Be, B, C, N तथा O के परमाणु कक्षकों के sp, sp^2, sp^3 संकरों के आधार पर $BeCl_2$, BCl_3, CH_4, NH_3 तथा H_2O आदि अणुओं का विरचन तथा उनकी ज्यामितीय आकृतियाँ स्पष्ट की जा सकती हैं। इसके आधार पर C_2H_2 तथा C_2H_4 आदि अणुओं में बहु-आबंधों का निर्माण भी स्पष्ट किया जा सकता है।

आण्विक कक्षक सिद्धांत परमाणु कक्षकों के संयोग एवं व्यवस्था से संपूर्ण अणु से संबद्ध आण्विक कक्षकों के बनने के रूप में आबंधन का वर्णन करता है। आण्विक कक्षकों की संख्या संयोग करनेवाले परमाणु कक्षकों की संख्या के बराबर

होती है। आबंधी आण्विक कक्षक नाभिकों के मध्य इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ा देते हैं तथा इनकी ऊर्जा व्यक्तिगत परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से कम होती है। प्रतिआबंधी आण्विक कक्षक में नाभिकों के मध्य शून्य इलेक्ट्रॉन घनत्व होता है। इन कक्षकों की ऊर्जा व्याक्तिगत परमाणु कक्षकों की अपेक्षा उच्च होती है।

अणुओं का इलेक्ट्रॉन विन्यास आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों को ऊर्जा के बढ़ते क्रम में भरते हुए लिखा जाता है। परमाणुओं की तरह यहाँ भी पॉउली अपवर्जन नियम तथा हुंड के नियम लागू होते हैं। यदि अणु के आबंधी आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या प्रति-आबंधी आण्विक कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या से अधिक होती है, तो अणु स्थायी होता है।

जब एक हाइड्रोजन परमाणु दो अत्यंत विद्युत् ऋणात्मक परमाणुओं (F, N, O) के बीच होता है, तो उसमें **हाइड्रोजन आबंध** बनाता है। यह अंतर-अणुक (समान या भिन्न अणुओं के अलग-अलग अणुओं के बीच) या अंतरा-अणुक (एक अणु में ही) प्रकार का हो सकता है। हाइड्रोजन आबंध कई यौगिकों की संरचनाओं तथा गुणधर्मों पर प्रबलकारी प्रभाव डालते हैं।

अभ्यास

4.1 रासायनिक आबंध के बनने की व्याख्या कीजिए।

4.2 निम्नलिखित तत्त्वों के परमाणुओं के लूइस बिंदु प्रतीक लिखिए–
Mg, Na, B, O, N, Br.

4.3 निम्नलिखित परमाणुओं तथा आयनों के लूइस बिंदु प्रतीक लिखिए।
S और S^{2-}, Al तथा Al^{3+}, H और H^-

4.4 निम्नलिखित अणुओं तथा आयनों की लूइस संरचनाएँ लिखिए–
H_2S, $SiCl_4$, BeF_2, CO_3^{2-}, HCOOH

4.5 अष्टक नियम को परिभाषित कीजिए तथा इस नियम के महत्त्व और सीमाओं को लिखिए।

4.6 आयनिक आबंध बनाने के लिए अनुकूल कारकों को लिखिए।

4.7 निम्नलिखित अणुओं की आकृति की व्याख्या वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत के अनुरूप कीजिए–
$BeCl_2$, BCl_3, $SiCl_4$, AsF_5, H_2S, PH_3

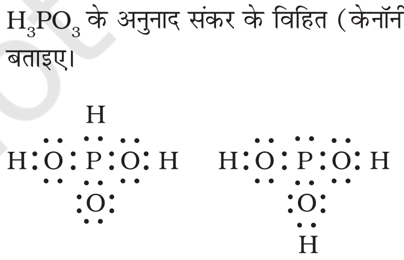
4.8 यद्यपि NH_3 तथा H_2O दोनों अणुओं की ज्यामिति विकृत चतुष्फलकीय होती है, तथापि जल में आबंध कोण अमोनिया की अपेक्षा कम होता है। विवेचना कीजिए।

4.9 आबंध प्रबलता को आबंध-कोटि के रूप में आप किस प्रकार व्यक्त करेंगे?

4.10 आबंध लंबाई की परिभाषा दीजिए।

4.11 CO_3^{2-} आयन के संदर्भ में अनुनाद के विभिन्न पहलुओं को स्पष्ट कीजिए।

4.12 नीचे दी गई संरचनाओं (1 तथा 2) द्वारा H_3PO_3 को प्रदर्शित किया जा सकता है। क्या ये दो संरचनाएँ H_3PO_3 के अनुनाद संकर के विहित (केनॉनीकल) रूप माने जा सकते है? यदि नहीं, तो उसका कारण बताइए।



(1) (2)

© NCERT not to be republished

4.13 SO_3, NO_2 तथा NO_3^- की अनुनाद-संरचनाएँ लिखिए।

4.14 निम्नलिखित परमाणुओं से इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण द्वारा धनायनों तथा ऋणायनों में विरचन को लूइस बिंदु-प्रतीकों की सहायता से दर्शाइए–

(क) K तथा S (ख) Ca तथा O (ग) Al तथा N

4.15 हालाँकि CO_2 तथा H_2O दोनों त्रिपरमाणुक अणु हैं, परंतु H_2O अणु की आकृति बंकित होती है, जबकि CO_2 की रैखिक आकृति होती है। द्विध्रुव आघूर्ण के आधार पर इसकी व्याख्या कीजिए।

4.16 द्विध्रुव आधूर्ण के महत्त्वपूर्ण अनुप्रयोग बताएँ।

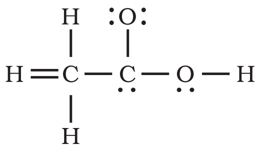
4.17 विद्युत-ऋणात्मकता को परिभाषित कीजिए। यह इलेक्ट्रॉन बंधुता से किस प्रकार भिन्न है?

4.18 ध्रूवीय सहसंयोजी आबंध से आप क्या समझते हैं? उदाहरणसहित व्याख्या कीजिए।

4.19 निम्नलिखित अणुओं को आबंधों की बढ़ती आयनिक प्रकृति के क्रम में लिखिए–

LiF, K_2O, N_2, SO_2, तथा ClF_3

4.20 CH_3COOH की नीचे दी गई ढाँचा-संरचना सही है, परंतु कुछ आबंध त्रुटिपूर्ण दर्शाए गए है। ऐसिटिक अम्ल की सही लूइस-संरचना लिखिए–



4.21 चतुष्फलकीय ज्यामिति के अलावा CH_4 अणु की एक और संभव ज्यामिति वर्ग-समतली है, जिसमें हाइड्रोजन के चार परमाणु एक वर्ग के चार कोनों पर होते है। व्याख्या कीजिए कि CH_4 की अणु वर्ग-समतली नहीं होता है।

4.22 यद्यपि Be–H आबंध ध्रुवीय है, तथापि BeH_2 अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य है। स्पष्ट कीजिए।

4.23 NH_3 तथा NF_3 में किस अणु का द्विध्रुव-आघूर्ण अधिक है और क्यों?

4.24 परमाणु-कक्षकों के संकरण से आप क्या समझते हैं। *sp*, sp^2 तथा sp^3 संकर कक्षकों की आकृति का वर्णन कीजिए।

4.25 निम्नलिखित अभिक्रिया में Al परमाणु की संकरण अवस्था में परिवर्तन (यदि होता है, तो) को समझाइए–

$AlCl_3 + Cl^- \rightarrow AlCl_4^-$

4.26 क्या निम्नलिखित अभिक्रिया के फलस्वरूप B तथा N परमाणुओं की संकरण-अवस्था में परिवर्तन होता है?

$BF_3 + NH_3 \rightarrow F_3B.NH_3$

4.27 C_2H_4 तथा C_2H_2 अणुओं में कार्बन परमाणुओं के बीच क्रमशः द्वि-आबंध तथा त्रि-आबंध के निर्माण को चित्र द्वारा स्पष्ट कीजिए।

4.28 निम्नलिखित अणुओं में सिग्मा (σ) तथा पाई (π) आबंधों की कुल संख्या कितनी है?

(क) C_2H_2 (ख) C_2H_4

4.29 x-अक्ष को अंतर्नाभिकीय अक्ष मानते हुए बताइए कि निम्नलिखित में कौन से कक्षक सिग्मा (σ) आबंध नहीं बनाएँगे और क्यों?

(क) 1*s* तथा 1*s* (ख) 1*s* तथा $2p_x$ (ग) $2p_y$ तथा $2p_y$ (ल) 1*s* तथा 2*s*

© NCERT not to be republished

4.30 निम्नलिखित अणुओं में कार्बन परमाणु कौन से संकर कक्षक प्रयुक्त करते हैं?

(क) $CH_3–CH_3$ (ख) $CH_3–CH = CH_2$

(ग) $CH_3–CH_2–OH$ (घ) CH_3CHO

(ड़) CH_3COOH

4.31 इलेक्ट्रॉनों के आबंधी युग्म तथा एकांकी युग्म से आप क्या समझते हैं? प्रत्येक के एक उदाहरण द्वारा स्पष्ट कीजिए।

4.32 सिग्मा तथा पाई आबंध में अंतर स्पष्ट कीजिए।

4.33 संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर H_2 अणु के विरचन की व्याख्या कीजिए।

4.34 परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोग से आण्विक कक्षक बनने के लिए आवश्यक शर्तों कों लिखें।

4.35 आण्विक कक्षक सिद्धांत के आधार पर समझाइए कि Be_2 अणु का अस्तित्व क्यों नहीं होता।

4.36 निम्नलिखित स्पीशीज़ के आपेक्षिक स्थायित्व की तुलना कीजिए तथा उनके चुंबकीय गुण इंगित कीजिए– O_2, O_2^+, O_2^- (सुपर ऑक्साइड) तथा O_2^{2-} (परऑक्साइड)

4.37 कक्षकों के निरूपण में उपयुक्त धन (+) तथा ऋणा (-) चिह्नों का क्या महत्त्व होता है?

4.38 PCl_5 अणु में संकरण का वर्णन कीजिए। इसमें अक्षीय आबंध विषुवतीय आबंधों की अपेक्षा अधिक लंबे क्यों होते हैं?

4.39 हाइड्रोजन आबंध की परिभाषा दीजिए। यह वान्डरवाल्स बलों की अपेक्षा प्रबल होते है या दुर्बल?

4.40 'आबंध कोटि' से आप क्या समझते हैं? निम्नलिखित में आबंध-कोटि का परिकलन कीजिए–

N_2, O_2, O_2^+ तथा O_2^-

© NCERT not to be republished

11084CH05

एकक 5

द्रव्य की अवस्थाएँ
STATES OF MATTER

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- द्रव्य की विभिन्न अवस्थाओं के अस्तित्त्व को कणों के मध्य अंतरा-अणुक बलों तथा ऊष्मीय ऊर्जा में परस्पर संतुलन के आधार पर समझ सकेंगे;
- आदर्श गैसों के व्यवहार को नियंत्रित करनेवाले नियमों की व्याख्या कर सकेंगे;
- वास्तविक जीवन की विभिन्न परिस्थितियों में गैस नियमों को अनुप्रयुक्त कर सकेंगे;
- गैसों के द्रवीकरण के लिए आवश्यक परिस्थितियों की व्याख्यां कर सकेंगे;
- गैसीय तथा द्रव अवस्था में निरंतरता को महसूस कर सकेंगे;
- गैसीय अवस्था तथा वाष्प में विभेद कर सकेंगे;
- अंतरा-अणुक आकर्षण के आधार पर द्रव के गुणों को स्पष्ट कर सकेंगे।

"गिरते हैं मखमली हिमकण धरती माँ की गोद में रह नहीं पाते वहाँ अधिक देर। सूर्य आकर उन्हें वाष्प और पहाड़ी ढलानों पर बहते झरनों को लौटा देता है।"

रोड ओ कोनोर

परिचय

इससे पूर्व के अध्यायों में हमने द्रव्य के एक कण से संबंधित गुणों जैसे– परमाण्विक आमाप, आयनन एन्थैल्पी, इलेक्ट्रॉनिक आवेश घनत्व, आण्विक आकार, ध्रुवता आदि का अध्ययन किया। रासायनिक तंत्रों के अधिकांश प्रेक्षित गुणधर्म, जिनसे हम परिचित हैं, द्रव्य के स्थूल गुणों को निरूपित करते हैं, अर्थात् वे गुणधर्म जो बड़ी संख्या में एकत्रित अणुओं, परमाणुओं या आयनों के समूह से संबंधित होते हैं। उदाहरणार्थ– द्रव का सिर्फ एक अणु नहीं, अपितु उनका समूह उबलता है। गीला करने का गुण जल के अणुओं के समूह का होता है एक अणु का नहीं। जल बर्फ के रूप में, जो एक ठोस है; द्रव अवस्था में तथा वाष्प अथवा भाप के रूप में गैसीय अवस्था में अस्तित्व में रहता है। बर्फ, जल तथा वाष्प में भौतिक गुण भिन्न-भिन्न होते हैं। तीनों ही अवस्थाओं में जल का रासायनिक संघटन H_2O ही रहता है। जल की तीनों अवस्थाओं के गुणधर्म जल के अणुओं की ऊर्जा तथा उनके समूह में एकत्र होने के प्रकार पर निर्भर करते हैं। यह अन्य पदार्थों के लिए भी सत्य है।

किसी पदार्थ के रासायनिक गुणधर्म उसकी भौतिक अवस्था परिवर्तित होने से परिवर्तित नहीं होते हैं, परंतु रासायनिक अभिक्रिया की दर भौतिक अवस्था पर निर्भर करती है। कभी-कभी प्रयोगों के आँकड़ों की गणना करते समय द्रव्य की अवस्था के ज्ञान की आवश्यकता होती है। अत: पदार्थ की विभिन्न अवस्थाओं को नियंत्रित करनेवाले भौतिक नियमों को जानना एक रसायनज्ञ के लिए आवश्यक होता है। इस एकक में हम द्रव्य की इन तीन भौतिक अवस्थाओं, विशेषत: द्रव तथा गैसीय अवस्था के बारे में अधिक सीखेंगे। अंतरा आण्विक बलों की प्रकृति, आण्विक अन्योन्यक्रिया और कणों की गति पर ऊष्मीय ऊर्जा के प्रभाव को प्रारंभ में समझना आवश्यक है, क्योंकि इनके बीच संतुलन ही पदार्थ की अवस्था निर्धारित करता है।

© NCERT not to be republished

5.1 अंतरा-आण्विक बल

अन्योन्यक्रियाकारी कणों (परमाणुओं तथा अणुओं) के मध्य आकर्षण और प्रतिकर्षण बलों को 'अंतरा-आण्विक बल' कहते हैं। इस पद का तात्पर्य दो विपरीत आवेशित आयनों के मध्य वैद्युत बल से या उस बल से जो अणु में परमाणुओं को थामे रखता है, नहीं है।

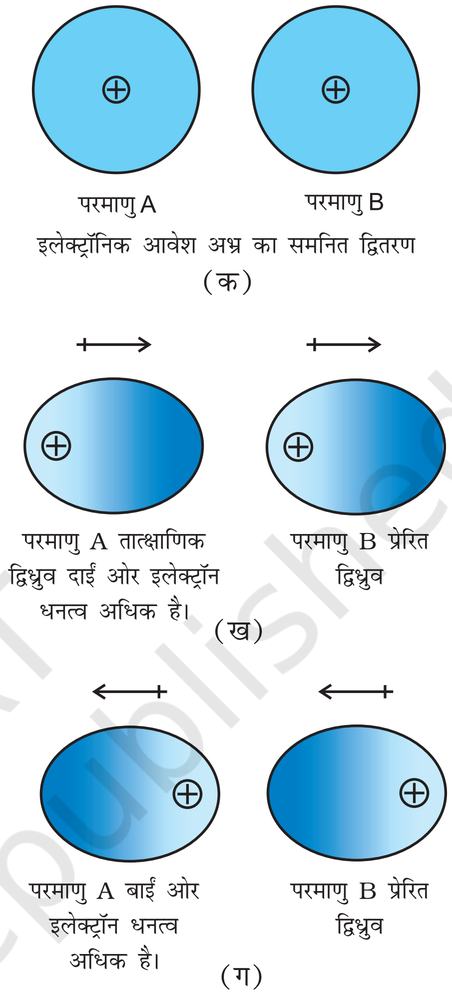
अंतरा-आण्विक आकर्षण-बलों को जोहानन वांडरवाल्स (1837-1923) के सम्मान में **'वांडरवाल्स बल'** कहते हैं। वांडरवाल्स ने आदर्श व्यवहार से वास्तविक गैसों के विचलन को उन बलों के द्वारा समझाया, जिनका अध्ययन हम इस अध्याय में आगे करेंगे। वांडरवाल्स बलों के परिमाण में विविधता होती है। इसके अंतर्गत लंडन बल, द्विध्रुव बल तथा प्रेरित द्विध्रुव बल आते हैं। एक विशेष प्रबल प्रकार की द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया हाइड्रोजन बंधन है। **केवल कुछ अणु ही हाइड्रोजन बंध निर्माण में भाग ले सकते हैं। अतः इसे पृथक् संवर्ग में रखा गया है।** इस अन्योन्य क्रिया के बारे में हम पूर्व में एकक 4 में सीख चुके हैं।

यहाँ ध्यान देने योग्य तथ्य यह है कि एक आयन तथा एक द्विध्रुव के मध्य आकर्षण बल, जिन्हें 'आयन-द्विध्रुव बल' कहा जाता है, 'वांडरवाल्स बल' नहीं है। अब हम विभिन्न प्रकार के वांडरवाल्स बलों का अध्ययन करेंगे।

5.1.1 प्रकीर्णन बल अथवा लंडन बल

परमाणु तथा अध्रुवीय अणु वैद्युत सममित होते हैं। इनमें द्विध्रुव आघूर्ण नहीं होता है, क्योंकि इनमें इलेक्ट्रॉनिक आवेश अभ्र सममित रूप से वितरित रहता है, परंतु उदासीन परमाणुओं या अणुओं में भी द्विध्रुव नियंत्रित रूप में उत्पन्न किया जा सकता है। इसे इस प्रकार समझा जा सकता है। माना कि दो परमाणु A तथा B एक-दूसरे के समीप हैं (चित्र 5.1 क)। ऐसा हो सकता है कि कोई एक परमाणु माना A तात्क्षणिक रूप से असममित हो जाए, अर्थात् आवेश अभ्र एक ओर अधिक हो जाए (चित्र 5.1 ख तथा ग), तो इसका परिणाम यह होता है कि A परमाणु में कुछ समय के लिए तात्क्षणिक द्विध्रुव उत्पन्न हो जाता है। यह अल्पकालिक तात्क्षणिक द्विध्रुव अन्य परमाणु B, (जो इसके निकट हैं) के इलेक्ट्रॉन घनत्व को विरूपित कर देता है। परिणामस्वरूप परमाणु B में प्रेरित द्विध्रुव उत्पन्न हो जाता है।

परमाणु A तथा B के अस्थायी द्विध्रुव एक-दूसरे को आकर्षित करते हैं। इसी प्रकार का प्रेरित द्विध्रुव अणुओं में भी उत्पन्न किया जा सकता है। इस प्रकार के आकर्षण बल को



चित्र 5.1

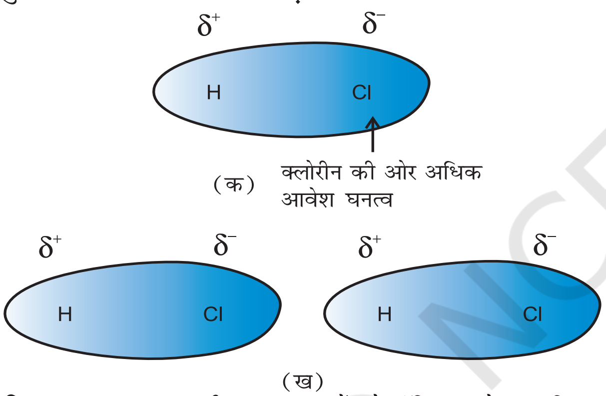
पहली बार जर्मन भौतिक विज्ञानी फिट्ज लंडन ने प्रस्तावित किया। इसी कारण दो अस्थायी द्विध्रुव के बीच के आकर्षण को **लंडन बल** कहा जाता है। इस बल का एक अन्य नाम **प्रकीर्णन बल** है। इस प्रकार के बल हमेशा **आकर्षण बल** होते हैं तथा दो अन्योन्यक्रियाकारी कणों के मध्य की दूरी के छठे घात के व्युत्क्रमानुपाती (अर्थात् $1/r^6$, जहाँ r दो कणों के मध्य दूरी) होते हैं। ये बल केवल लघु दूरी (~500 pm) तक ही महत्त्वपूर्ण होते हैं। इनका परिमाण कणों की ध्रुवता पर निर्भर करता है। सभी कणों में प्रकीर्णन बल उपस्थित रहते हैं।

5.1.2 द्विध्रुव-द्विध्रुव बल

स्थायी द्विध्रुव रखनेवाले अणुओं के मध्य द्विध्रुव-द्विध्रुव बल कार्य करते हैं। द्विध्रुव के सिरे 'आंशिक आवेश' रखते हैं। इन्हें ग्रीक अक्षर डेल्टा (δ) से प्रदर्शित किया जाता है। 'आंशिक आवेश' सदैव इकाई इलेक्ट्रॉनिक आवेश (1.6×10^{-19}C) से

© NCERT not to be republished

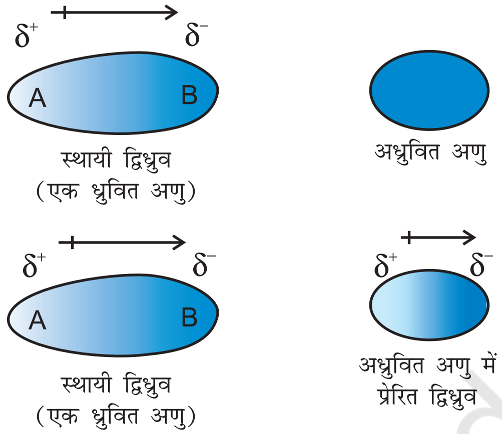
कम होता है। ध्रुवीय अणु निकटवर्ती अणु से अन्योन्य क्रिया करता है। चित्र 5.2 (क) हाइड्रोजन क्लोराइड के द्विध्रुव में इलेक्ट्रॉन अभ्र वितरण को तथा चित्र 5.2 (ख) दो HCl अणुओं के मध्य द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया को प्रदर्शित करता है। यह अन्योन्य क्रिया आयन-आयन की तुलना में दुर्बल होती है, क्योंकि इसमें केवल आंशिक आवेश ही भाग लेते हैं। द्विध्रुव के मध्य दूरी बढ़ने से ये आकर्षण बल घटते जाते हैं। यहाँ भी उपरोक्त स्थिति की ही तरह अन्योन्यक्रिया की ऊर्जा ध्रुवित अणुओं के मध्य दूरी के व्युत्क्रमानुपाती होती है। स्थिर ध्रुवित अणुओं (जैसे– ठोसों में) के मध्य अन्योन्यक्रिया की ऊर्जा $1/r^3$ के तथा घूर्णित ध्रुवित अणुओं के मध्य $1/r^6$ के समानुपाती होती है, जहाँ r ध्रुवीय अणुओं के मध्य की दूरी है। ध्रुवीय अणु लंडन बलों के द्वारा भी अन्योन्य क्रिया कर सकते हैं, जिसका सम्मिलित प्रभाव यह होता है कि ध्रुवीय अणुओं में कुल अंतरा-आण्विक बल बढ़ जाते हैं।



चित्र 5.2: *(क) एकध्रुवीय अणु HCl में इलेक्ट्रॉनिक आवेश का वितरण (ख) दो HCl अणुओं के मध्य द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया*

5.1.3 द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव बल

इस प्रकार के आकर्षण बल, स्थायी द्विध्रुव रखनेवाले ध्रुवीय अणुओं तथा स्थायी द्विध्रुव नहीं रखनेवाले अणुओं के मध्य कार्यरत होते हैं। स्थायी द्विध्रुव रखनेवाला अणु वैद्युत उदासीन अणु के इलेक्ट्रॉनिक अभ्र को विकृत करके द्विध्रुव प्रेरित कर देता है। इस प्रकार अन्य अणु में प्रेरित द्विध्रुव उत्पन्न हो जाता है। इस स्थिति में भी आकर्षण $1/r^6$ बल के समानुपाती होता है, जहाँ r दो अणुओं के मध्य की दूरी है। प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण, स्थायी द्विध्रुव के द्विध्रुव आघूर्ण तथा विद्युत् उदासीन अणु में ध्रुवता पर निर्भर करता है। एकक 4 में हम यह पढ़ चुके हैं कि बड़े आकार के अणुओं को आसानी से ध्रुवित किया जा सकता है। उच्च ध्रुवणीयता आकर्षण बलों की सामर्थ्य में वृद्धि करती है। इस स्थिति में भी प्रकीर्णन बलों तथा द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया (Interaction) के संयुक्त प्रभाव का अस्तित्व होता है।



चित्र 5.3 *स्थायी द्विध्रुव तथा प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया*

5.1.4 हाइड्रोजन आबंध

हम एकक 4 में ही यह सीख चुके हैं (जैसा खंड 5.1 दर्शाया गया है) कि यह द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया की एक विशेष स्थिति है। हाइड्रोजन आबंध उन अणुओं में मिलता है, जिनमें अति ध्रुवीय N—H, O—H अथवा H—F आबंध उपस्थित होते हैं। यद्यपि हाइड्रोजन आबंधन N, O तथा F तक ही सीमित होता है, परंतु Cl जैसे परमाणु भी हाइड्रोजन आबंधन में भाग लेते हैं। हाइड्रोजन आबंध की ऊर्जा 10 से 100kJ mol^{-1} के मध्य होती है। यह एक सार्थक मात्रा में ऊर्जा होती है। अत: अधिकतर यौगिकों (उदाहरणार्थ– प्रोटीन तथा न्यूक्लिक अम्ल) की संरचना तथा गुणों के निर्धारण में हाइड्रोजन आबंध एक महत्त्वपूर्ण बल है। एक अणु के विद्युत्ऋणी परमाणु तथा दूसरे अणु के धन-आवेशित हाइड्रोजन परमाणु के मध्य आकर्षण बल द्वारा हाइड्रोजन आबंध की सामर्थ्य निर्धारित होती है। नीचे दिया गया चित्र हाइड्रोजन आबंध के निर्माण को प्रदर्शित करता है–

$$\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{F}\cdots\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{F}$$

अंतरा-आण्विक बल, जिनकी व्याख्या अभी की गई है, आकर्षण बल होते हैं। अणुओं के मध्य एक-दूसरे के प्रति प्रतिकर्षण भी होता है। जब दो अणु एक-दूसरे के संपर्क में आते हैं, तब दोनों अणुओं के इलेक्ट्रॉन अभ्र (Cloud) के मध्य तथा दोनों अणुओं के नाभिकों के मध्य प्रतिकर्षण उत्पन्न होता है। दो पृथक्कारी अणुओं के मध्य की दूरी घटने से प्रतिकर्षण का परिमाण बढ़ जाता है। यही कारण है कि द्रव एवं ठोस को संपीडित करना कठिन है। इन स्थितियों में अणु पूर्व में ही एक-दूसरे के निकट संपर्क में होते हैं। अत: ये पुन: संपीडन का विरोध करते हैं। फलस्वरूप प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रिया में वृद्धि होती है।

© NCERT not to be republished

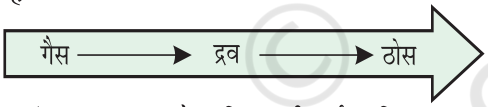
5.2 ऊष्मीय ऊर्जा

एक पदार्थ के अणु या परमाणुओं की गति के कारण ऊष्मीय ऊर्जा उत्पन्न होती है। यह पदार्थ के ताप के समानुपाती होती है। द्रव्य के कणों की औसत गतिज ऊर्जा का माप होने के कारण यह कणों के गमन के लिए उत्तरदायी होती है। कणों के इस गमन को 'ऊष्मीय गमन' कहते हैं।

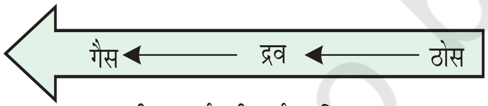
5.3 अंतरा-आण्विक बल बनाम ऊष्मीय अन्योन्य क्रिया

हम जानते हैं कि अंतरा-आण्विक बल अणुओं को पास-पास रखता है, परंतु ऊष्मीय ऊर्जा अणुओं को एक-दूसरे से दूर करती है। द्रव्य की तीन अवस्थाएं अणुओं के अंतर आण्विक बलों तथा ऊष्मीय ऊर्जा के मध्य संतुलन का परिणाम हैं।

आण्विक अन्योन्य क्रिया बहुत दुर्बल होने की अवस्था में, जब तक ताप कम करके ऊर्जा कम न की जाए, तब तक अणु साथ-साथ अनुलग्न स्थिति में नहीं होते हैं तथा ठोस नहीं बनाते हैं। गैसों को केवल संपीडन द्वारा द्रवित नहीं किया जा सकता है, यद्यपि इसमें अणु एक-दूसरे के अत्यंत निकट आ जाते हैं तथा अंतर अणुक बल अधिकतम हो जाता है, तथापि यदि ताप कम करके अणुओं की ऊष्मीय ऊर्जा कम की जाती है, तब गैस को आसानी से द्रवित किया जा सकता है। एक पदार्थ की तीनों अवस्थाओं में ऊष्मीय ऊर्जा तथा आण्विक अन्योन्य क्रिया की पूर्वप्रभाविता को इस चित्र द्वारा दर्शाया जा सकता है–



अंतरा-अणुक अन्योन्य क्रिया की पूर्वप्रभाविता



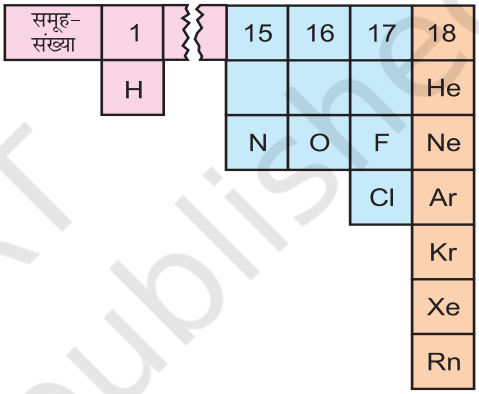
ऊष्मीय ऊर्जा की पूर्वप्रभाविता

द्रव्य की तीनों अवस्थाओं के अस्तित्व के कारणों को हम पूर्व में ही समझ चुके हैं। अब हम गैसीय तथा द्रव अवस्था और द्रव्य की इन अवस्थाओं को नियंत्रित करनेवाले नियमों को विस्तार से पढ़ेंगे। ठोस अवस्था का अध्ययन हम कक्षा XII में करेंगे।

5.4 गैसीय अवस्था

यह द्रव्य की सरलतम अवस्था है। हम अपने पूर्ण जीवनकाल में वायु के महासागर में डूबे रहते हैं, जो गैसों का मिश्रण होता है। हम वायुमंडल की सबसे नीची परत ट्रोपोस्फीयर, जो गुरुत्वीय बल के द्वारा पृथ्वी से बंधी रहती है, में जीवन व्यतीत करते हैं। वायुमंडल की यह पतली परत हमारे जीवन के लिए महत्त्वपूर्ण है। यह परत हमारी हानिकारक विकिरणों से रक्षा करती है। इसमें डाइऑक्सीजन, डाइनाइट्रोजन, कार्बन डाइऑक्साइड, जलवाष्प आदि उपस्थित होती हैं।

अब हम अपना ध्यान पदार्थ के उस व्यवहार पर केंद्रित करेंगे, जो ताप एवं दाब की सामान्य परिस्थितियों में गैसीय अवस्था में होता है। सामान्य परिस्थितियों में आवर्त सारणी में केवल 11 तत्त्व गैसीय अवस्था में रहते हैं (चित्र 5.4)।



***चित्र 5.4** गैसीय अवस्था में रहते ग्यारह तत्त्व*

गैसीय अवस्था को निम्नलिखित भौतिक गुणों द्वारा चारित्रित किया जा सकता है–

- गैसें अत्यधिक संपीड्य होती हैं।
- गैसें सभी दिशाओं में समान दाब प्रेषित करती हैं।
- ठोसों तथा द्रवों की तुलना में गैसों का घनत्व अत्यंत कम होता है।
- गैसों का आयतन तथा आकृति अनिश्चित होती है। ये पात्र का आयतन तथा आकृति अपना लेती हैं।
- गैस किसी यांत्रिक सहायता के बिना प्रत्येक अनुपात में पूर्ण मिश्रित होती है।

गैसों की सरलता इस तथ्य से परिलक्षित होती है कि इनके अणुओं के मध्य आकर्षण बल नगण्य होते हैं। इनके व्यवहार कुछ सामान्य नियमों द्वारा संचालित होते हैं, जिन्हें प्रयोगों द्वारा खोजा गया है। ये नियम गैसों के मापनीय गुणों के मध्य संबंध को दर्शाते हैं। इनमें कुछ गुण (जैसे– दाब, आयतन, ताप तथा द्रव्यमान) बहुत महत्त्वपूर्ण हैं, क्योंकि इन चरों के मध्य संबंध ही गैस की अवस्था की व्याख्या करता है।

© NCERT not to be republished

इन चरों के मध्य अंतर्संबंध गैस नियमों का सूत्रपात्र करते हैं। अग्रिम खंड में हम गैस के नियमों के बारे में सीखेंगे।

5.5 गैस के नियम

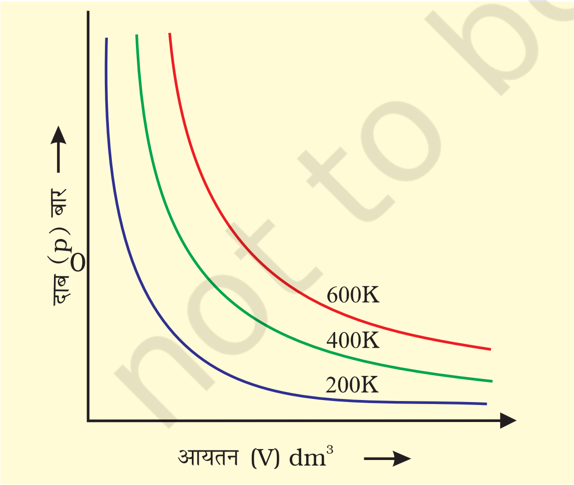
गैस के नियम, जिनका अध्ययन अब हम करेंगे, गैस के भौतिक गुणों पर कई शताब्दियों तक किए गए शोध के परिणाम हैं। गैसों के इन गुणों पर प्रथम विश्वसनीय मापन एंग्लो-आयरिश वैज्ञानिक बॉयल ने सन् 1662 में किया था। वह नियम, जिसका सूत्रपात उन्होंने किया, 'बॉयल का नियम' कहलाता है। बाद में गरम वायु के गुब्बारे द्वारा वायु में उड़ने के प्रयासों ने अन्य नियमों को खोजने के लिए जैकर्स चार्ल्स तथा गै-लुसैक को प्रेरित किया। आवोगाद्रो तथा अन्य वैज्ञानिकों ने भी गैसीय अवस्था के बारे में अनेक सूचनाएँ दीं।

5.5.1 बॉयल का नियम (दाब-आयतन संबंध)

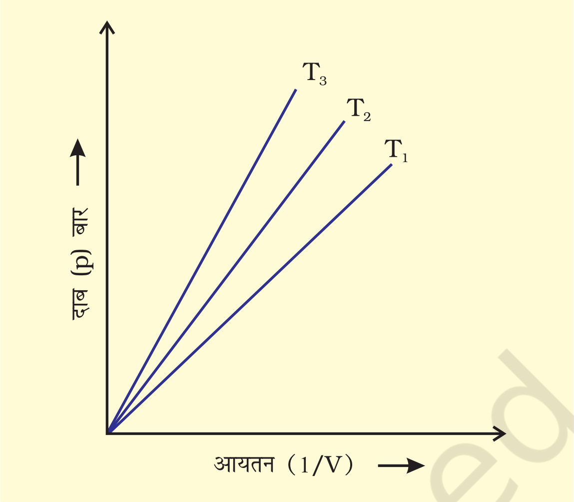
अपने प्रयोगों के आधार पर रॉबर्ट बॉयल इस निष्कर्ष पर पहुँचे कि **"स्थिर ताप पर गैस की निश्चित मात्रा (अर्थात् मोलों की संख्या) का दाब उसके आयतन के व्युत्क्रमानुपाती होता है।"** इसे 'बॉयल का नियम' कहते हैं। गणितीय रूप से इसे इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$$p \propto \frac{1}{V} \quad (\text{स्थिर } T \text{ तथा } n \text{ पर}) \qquad (5.1)$$

$$\Rightarrow p = k_1 \frac{1}{V} \qquad (5.2)$$



चित्र 5.5 (अ) विभिन्न तापों पर एक गैस के आयतन V तथा p के मध्य वक्र



चित्र 5.5 (ब) गैस के दाब तथा $\frac{1}{V}$ के मध्य वक्र

यहाँ k_1 समानुपातिक स्थिरांक है। स्थिरांक k_1 का मान गैस की मात्रा, गैस के ताप तथा उन इकाइयों, जिनके द्वारा p तथा V व्यक्त किए जाते हैं, पर निर्भर करता है। समीकरण 5.2 को पुनर्व्यवस्थित करने पर हम पाते हैं कि

$$pV = k_1 \qquad (5.3)$$

अर्थात् 'स्थिर ताप पर गैस की निश्चित मात्रा का आयतन तथा दाब का गुणनफल स्थिर होता है।' यदि गैस की निश्चित मात्रा को स्थिर ताप T पर दाब p_1 तथा आयतन V_1 से प्रसारित किया जाता है (जिससे आयतन V_2 तथा दाब P_2 हो जाए), तो 'बॉयल के नियम' के अनुसार

$$p_1V_1 = p_2V_2 = \text{स्थिरांक} \qquad (5.4)$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \qquad (5.5)$$

चित्र 5.5 में बॉयल के नियम को दो प्रकार के ग्राफीय निरूपण द्वारा प्रदर्शित किया गया है। चित्र 5.5 (अ) विभिन्न तापों पर समीकरण (5.3) का ग्राफ है। k_1 का मान प्रत्येक वक्र के लिए पृथक्-पृथक् है, क्योंकि किसी गैस के दिए गए द्रव्यमान के लिए यह केवल ताप के साथ परिवर्तित होता है। प्रत्येक वक्र (Graph) भिन्न ताप से संबंधित है। इसे **समतापी वक्र** (स्थिर ताप वक्र) कहते हैं। उच्च वक्र उच्च ताप से संबंधित होते हैं। यह ध्यान देने योग्य बात है कि यदि गैस का दाब आधा किया जाता है, तो गैस का आयतन दोगुना हो जाता है। सारणी 5.1, 300 K पर 0.09 मोल CO_2 के आयतन पर दाब के प्रभाव को दर्शाती है।

सारणी 5.1 300 K पर 0.09 मोल CO_2 के आयतन पर दाब का प्रभाव

दाब/ 10^4 Pa	आयतन/ 10^{-3} m^3	$(1/V)$/ m^{-3}	pV/ 10^2 Pa m^3
2.0	112.0	8.90	22.40
2.5	89.2	11.2	22.30
3.5	64.2	15.6	22.47
4.0	56.3	17.7	22.50
6.0	37.4	26.7	22.44
8.0	28.1	35.6	22.48
10.0	22.4	44.6	22.40

चित्र 5.5 (ब) p तथा $1/V$ के मध्य ग्राफ को व्यक्त करता है। यह मूल बिंदु से गुजरती हुई सरल रेखा है। उच्च दाब पर गैस बॉयल के नियम से विचलन दर्शाती है। ऐसी परिस्थितियों में ग्राफ में सीधी रेखा प्राप्त नहीं होती है।

मात्रात्मक रूप से बॉयल के प्रयोग यह सिद्ध करते हैं कि गैस अत्यधिक संपीडिन होती है, क्योंकि जब एक गैस के दिए गए द्रव्यमान को संपीडित किया जाता है, तब उसके अणु कम स्थान घेरते हैं। इसका तात्पर्य यह है कि उच्च दाब पर गैस अधिक सघन हो जाती है। बॉयल के नियम का उपयोग करने पर गैस के दाब तथा घनतव के मध्य एक संबंध प्राप्त होता है। परिभाषा के अनुसार घनत्व d, आयतन V तथा द्रव्यमान m में संबंध $d = \frac{m}{V}$ है। यदि हम बॉयल के नियम के समीकरण 5.3 में से आयतन का मान इस संबंध में रखें, तो हमें यह संबंध प्राप्त होता है–

$$d = \left(\frac{m}{k_1}\right) p$$

यह प्रदर्शित करता है कि स्थिर ताप पर गैस के निश्चित द्रव्यमान का दाब घनत्व के समानुपाती होता है।

उदाहरण 5.1

जितना भी हो, एक गुब्बारे में कमरे के ताप पर हाइड्रोजन गैस भरी जाती है। यदि दाब को 0.2 bar से अधिक कर दिया जाता है, तो यह गुब्बारा फूट जाता है। यदि 1 bar दाब पर गैस 2.27 L आयतन घेरती है, तो कितने आयतन तक गुब्बारे को फुलाया जा सकता है?

हल

बॉयल के नियमानुसार $p_1 V_1 = p_2 V_2$

यदि p_1 = 1 bar तो, V_1 = 2.27 L,

p_2 = 0.2 bar तो,

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{1 \text{ bar } 2.27 \text{ L}}{0.2 \text{ bar}} = 11.35 \text{ L}$$

चूँकि गुब्बारा 0.2 bar दाब पर फूट जाता है, इसलिए उसे (गुब्बारे को) 11.35 L आयतन तक फुलाया जा सकता है।

5.5.2 चार्ल्स का नियम (ताप–आयतन संबंध)

गुब्बारा तकनीक को उन्नत बनाने के लिए चार्ल्स तथा गै–लुसैक ने गैसों पर विभिन्न प्रयोग किए। उनके अनुसंधान दर्शाते हैं कि स्थिर दाब पर निश्चित द्रव्यमान वाली गैस का आयतन ताप बढ़ाने पर बढ़ता तथा ताप कम करने पर घटता है। उन्होंने पाया कि ताप की प्रत्येक डिग्री में वृद्धि से गैस की निश्चित मात्रा के आयतन में उसके 0° C ताप के आयतन से $\frac{1}{273}$ वें भाग की वृद्धि होती है। अत: यदि 0° तथा t° C पर किसी गैस का आयतन क्रमश: V_0 तथा V_t हो, तो

$$V_t = V_0 + \frac{t}{273.15} V_0$$

$$\Rightarrow V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15}\right)$$

$$\Rightarrow V_t = V_0 \left(\frac{273.15 + t}{273.15}\right) \quad (5.6)$$

इस स्थिति में हम ताप के एक नए मापक्रम को इस प्रकार निर्धारित करते हैं कि नए मापक्रम में t°C को T_t = 273.15 + t तथा 0°C को T_0 = 273.15 द्वारा दिया जाता है। इस नए ताप मापक्रम को **केल्विन ताप मापक्रम** अथवा **परम ताप (Absolute Temperature) मापक्रम** कहते हैं।

© NCERT not to be republished

अत: सेल्सियस मापक्रम पर 0^0C; परमताप मापक्रम पर 273.15 K के बराबर होता है। ध्यान देने योग्य तथ्य यह है कि **परम ताप मापक्रम में ताप को लिखते समय डिग्री के चिह्न का प्रयोग नहीं लिया जाता है।** केल्विन मापक्रम को **ताप का ऊष्मागतिक मापक्रम** भी कहते हैं। इसका उपयोग प्रत्येक वैज्ञानिक कार्य में किया जाता है।

अत: सेल्सियस मापक्रम से केल्विन मापक्रम प्राप्त करने के लिए हम 273 (अधिक परिशुद्ध रूप में 273.15) जोड़ देते हैं। यदि समीकरण 5.6 में हम $T_t = 273.15 + t$ तथा T_0 = 273.15 लिखें, तो निम्नलिखित संबंध प्राप्त होता है–

$$V_t = V_0 \left(\frac{T_t}{T_0}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{V_t}{V_0} = \frac{T_t}{T_0} \quad (5.7)$$

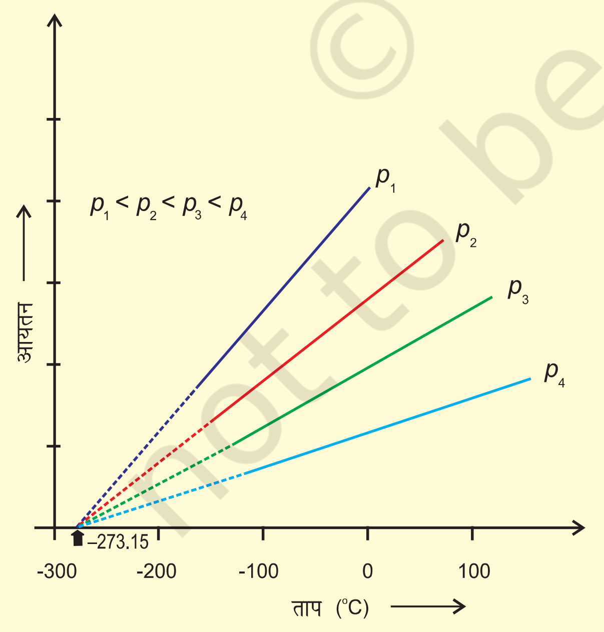
अत: एक सामान्य समीकरण इस प्रकार लिखा जाता है–

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (5.8)$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\frac{V}{T} = \text{स्थिरांक} = k_2 \quad (5.9)$$

अत: $$V = k_2 T \quad (5.10)$$



चित्र 5.6 आयतन एवं ताप (°C) के मध्य आरेख

स्थिरांक k_2 का मान गैस की मात्रा, गैस के दाब तथा वह इकाई (जिसमें आयतन V व्यक्त किया गया है) से निर्धारित किया जाता है।

समीकरण (5.10) चार्ल्स के नियम का गणितीय रूप है, जो व्यक्त करता है कि **स्थिर दाब पर एक गैस की निश्चित मात्रा का आयतन उसके परम ताप के समानुपाती होता है।** चार्ल्स ने पाया कि दिए गए दाब पर ताप (सेल्सियस में) तथा आयतन के मध्य ग्राफ सरल रेखा में होता है। इन्हें शून्य आयतन तक बढ़ाने पर प्रत्येक रेखा ताप अक्ष के –273.15 °C पर अंत: खंड बनाती है। विभिन्न दाब पर रेखाओं का ढाल भिन्न प्राप्त होता है, परंतु शून्य आयतन पर प्रत्येक रेखा ताप–अक्ष पर –273.15 °C पर मिलती है (चित्र 5.6)।

ताप तथा आयतन के मध्य ग्राफ की प्रत्येक रेखा को **समदाब रेखा** कहते हैं। यदि समीकरण 5.6 में t के मान को –273.15 °C द्वारा व्यक्त करें, तो चार्ल्स के प्रेक्षणों को व्यक्त किया जा सकता है। हम देखते हैं कि किसी गैस का आयतन –273.15 °C पर शून्य हो जाता है। इसका तात्पर्य यह है कि गैस का अस्तित्व नहीं रहता है। वास्तव में इस ताप पर पहुँचने से पूर्व ही प्रत्येक गैस द्रवित हो जाती है। वह न्यूनतम काल्पनिक ताप, जिसपर गैस शून्य आयतन घेरती है, को **परम शून्य (Absolute Zero)** कहते हैं। बहुत कम दाब तथा उच्च ताप पर प्रत्येक गैस 'बॉयल के नियम' का पालन करती है।

उदाहरण 5.2

प्रशांत महासागर में एक जहाज चलाते समय ताप 23.4°C पर एक गुब्बारे को 2L वायु से भरा गया। जब जहाज हिंद महासागर, जहाँ ताप 26.1°C पर पहुँचता है, में पहुँचेगा, तब गुब्बारे का आयतन क्या होगा ?

हल

$V_1 = 2$ L $\quad T_2 = 26.1 + 273$

$T_1 = (23.4 + 273)$ K = 299.1 K

= 296.4 K

चार्ल्स के नियमानुसार

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1}$$

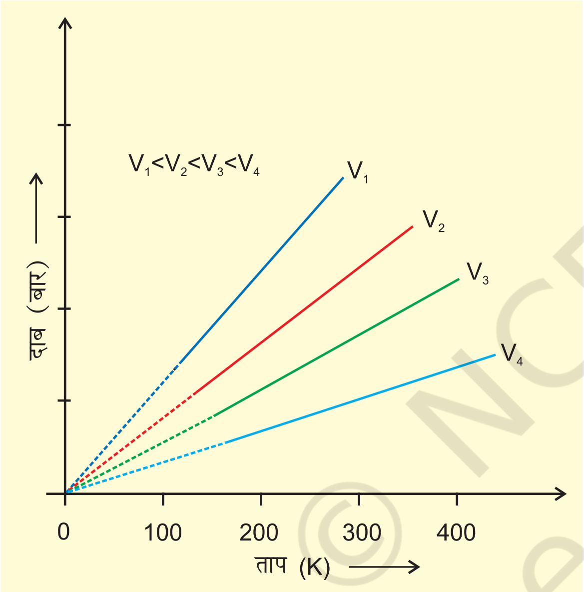
$$\Rightarrow V_2 = \frac{2\,\text{L} \times 299.1\,\text{K}}{296.4\,\text{K}} = 2\,\text{L} \times 1.009 = 2.018\,\text{L}$$

© NCERT not to be republished

5.5.3 गै-लुसैक नियम (दाब-ताप संबंध)

स्वचालित वाहनों के टायरों में दाब प्रायः समान रहता है, परंतु गरमी के दिनों में यह अत्यधिक बढ़ जाता है। यदि दाब को अच्छी तरह समायोजित नहीं किया जाए, तो टायर फट जाएगा। सर्दी के दिनों में हम पाते हैं कि वाहन के टायर में दाब काफी कम हो जाता है। ताप एवं दाब के मध्य गणितीय संबंध को जोसेफ गै-लुसैक ने प्रतिपादित किया, जिसे **गै-लुसैक नियम** कहा जाता है। इसके अनुसार– **"स्थिर आयतन पर किसी निश्चित मात्रा वाली गैस का दाब उसके आयतन के समानुपाती होता है।"** गणितीय रूप में–

$$\frac{V}{T} = \text{स्थिरांक} = k_3$$



चित्र 5.7 : एक गैस के दाब तथा ताप (K) के मध्य आरेख (सम-आयतनी आरेख)

इस संबंध को बॉयल के नियम या चार्ल्स के नियम द्वारा भी निरूपित किया जा सकता है। स्थिर मोलर आयतन पर दाब तथा ताप (केल्विन) के मध्य आरेख को चित्र 5.7 में दर्शाया गया है। इसकी प्रत्येक रेखा को 'समायतनी' कहते हैं।

5.5.4 आवोगाद्रो नियम (आयतन-मात्रा संबंध)

सन् 1811 में इटली के वैज्ञानिक आवोगाद्रो ने डाल्टन का परमाणु सिद्धांत तथा गै-लुसैक संयुक्त आयतन सिद्धांत के संयुक्त निष्कर्ष से एक परिकल्पना दी, जिसे 'आवोगाद्रो नियम' के रूप में जाना जाता है। इसके अनुसार– **ताप तथा दाब की समान परिस्थितियों में समान आयतनवाली गैसों में समान संख्या में अणु होते हैं।** इसका तात्पर्य यह है कि जब ताप एवं दाब स्थिर रहता है, तो गैस का आयतन उसके अणुओं की संख्या पर या अन्य शब्दों में गैस की मात्रा पर निर्भर करता है।

गणितीय रूप में हम लिख सकते हैं–

$V \propto n$ (जहाँ n गैस के मोलों की संख्या है)

$V = K_4 n$ (5.11)

एक मोल गैस में अणुओं की संख्या 6.023×10^{23} निर्धारित की गई है, जिसे 'आवोगाद्रो स्थिरांक' कहते हैं। यह वही संख्या है, जिसकी व्याख्या एकक 1 में मोल की परिभाषा के संदर्भ में हमने की है।

चूँकि गैस का आयतन मोलों की संख्या के समानुपाती होता है, अतः प्रत्येक गैस का एक मोल, मानक ताप एवं दाब (STP)*, जिसका तात्पर्य 273.15 K तथा 1 bar (10^5 Pascal) होता है, समान आयतन रखता है। STP पर आदर्श गैस का मोलर आयतन 22.7 L mol^{-1} होता है। कुछ गैसों का मोलर आयतन सारणी 5.2 में दिया गया है–

सारणी 5.2 : 273.15 K तथा 1 bar (STP) पर कुछ गैसों का लिटर प्रति मोल में मोलर-आयतन

ऑर्गन	22.37
कार्बन डाइऑक्साइड	22.54
डाइनाइट्रोजन	22.69
डाइऑक्सीजन	22.69
डाइहाइड्रोजन	22.72
आदर्श गैस	22.71

एक गैस के मोलों की संख्या की गणना इस प्रकार की जा सकती है–

$$n = \frac{m}{M} \qquad (5.12)$$

जहाँ m = अन्वेषण के दौरान गैस का द्रव्यमान तथा मोलर द्रव्यमान है, अतः

$$V = k_4 \frac{m}{M} \qquad (5.13)$$

* STP-प्रारंभ में STP की परिभाषा 0° से. तथा 1 Bar पर थी। इस परिभाषा के अनुसार STP पर आदर्श गैस का मोलर आयतन 22.4138 Litre mol^{-1} होता है।

मानक परिवेश ताप एवं दाब (SATP) की परिस्थितियाँ कुछ वैज्ञानिक कार्यों पर लागू होती हैं, जहाँ STP परिस्थितियों से तात्पर्य 298.15 K तथा 1 Bar (10^5 Pascal) है। अतः, STP (1 बार तथा 298.15 K) पर आदर्श गैस का मोलर आयतन 24.789 Litre mol^{-1} होता है।

समीकरण 5.13 को इस प्रकार पुनर्विन्यासित किया जा सकता है–

$$M = k_4 \frac{m}{V} = k_4 d \qquad (5.14)$$

यहाँ d गैस का घनत्व है। समीकरण 5.14 से हम निष्कर्ष निकालते हैं कि किसी गैस का घनत्व उसके मोलर द्रव्यमान का समानुपाती होता है।

एक गैस, जो बॉयल के नियम, चार्ल्स के नियम तथा आवोगाद्रो के नियम का पूर्णतः पालन करती है, **आदर्श गैस** कहलाती है। यह गैस काल्पनिक है। ऐसा माना जाता है कि एक आदर्श गैस के अणुओं के मध्य बल अंतरा-अणुक बल उपस्थित नहीं होते हैं। वास्तविक गैस केवल कुछ विशेष परिस्थितियों में, जब अन्योन्य बल प्रायोगिक रूप से नगण्य होते हैं, इन नियमों का पालन करती है। अन्य सभी परिस्थितियों में वह आदर्श व्यवहार से विचलन दर्शाती है।

5.6 आदर्श गैस समीकरण

तीन नियमों, जिनका अध्ययन हम अब तक कर चुके हैं, को एक समीकरण के द्वारा जोड़ा जा सकता है। इसे **आदर्श गैस समीकरण** कहते हैं।

स्थिर T तथा n पर $V = \frac{1}{p}$ बॉयल का नियम

स्थिर p तथा n पर $V \propto T$ चार्ल्स का नियम

स्थिर p तथा T पर $V \propto n$ आवोगाद्रो का नियम

अतः $$V \propto \frac{nT}{p} \qquad (5.15)$$

$$V = R\frac{nT}{p} \qquad (5.16)$$

R एक समानुपातिक स्थिरांक है। समीकरण 5.16 को पुनर्विन्यासित करने पर हम पाते हैं कि

$$pV = nRT \qquad (5.17)$$

$$R = \frac{pV}{nT} \qquad (5.18)$$

R को 'गैस नियतांक' कहते हैं। यह सभी गैसों के लिए समान होता है। अतः इसे **सार्वत्रिक गैस नियतांक** भी कहते हैं। समीकरण 5.17 को **आदर्श गैस समीकरण** कहते हैं। समीकरण 5.18 दर्शाती है कि R का मान उन इकाइयों पर निर्भर करता है, जिसमें p, V तथा T को मापा जाता है। यदि समीकरण में तीन चर ज्ञात हों, तो चौथे की गणना की जा सकती है। इस समीकरण से हम देखते हैं कि स्थिर ताप एवं दाब पर किसी गैस के n मोल समान आयतन रखते हैं, क्योंकि $V = \frac{nRT}{p}$ यहाँ n, R, T तथा p स्थिर है। जब किसी गैस का व्यवहार आदर्श व्यवहार के समान होता है, तो यह समीकरण किसी भी गैस पर लागू हो सकता है। STP परिस्थितियों में (273.15 K तथा 1 bar दाब) एक मोल आदर्श गैस का आयतन 22.7 Litre mol^{-1} होता है। इन परिस्थितियों में एक मोल आदर्श गैस के R के मान की गणना इस प्रकार की जा सकती है–

$$R = \frac{(10^5\ Pa)(22.71 \times 10^{-3}\ m^3)}{(1\ mol)(273.15\ K)}$$

$$= \frac{(10^5\ Nm)(22.71 \times 10^{-3}\ m^3)}{(1\ mol)(273.15\ K)}$$

$= 8.314\ Pa\ m^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$ (चूँकि 1Nm = 1J)

$= 8.314 \times 10^{-2}\ bar\ L\ K^{-1}\ mol^{-1}$

$= 8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

STP परिस्थितियों (0°C तथा 1 वायुमंडलीय दाब) पर R का मान = $8.20578 \times 10^{-2}\ L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}$ होता है।

आदर्श गैस समीकरण का संबंध इन चार चरों से है। किसी गैस की अवस्था की व्याख्या करता है। अतः इसे **अवस्था समीकरण** भी कहते हैं।

अब आदर्श गैस समीकरण पर पुनः विचार करें। यह चरों के समक्षणिक परिवर्तन के लिए है। यदि किसी निश्चित मात्रा वाली गैस का ताप T_1, आयतन V_1 तथा दाब p_1 से T_2, V_2 तथा p_2 तक परिवर्तित होता है, तो हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = nR \quad \text{तथा} \quad \frac{p_2V_2}{T_2} = nR$$

$$\Rightarrow \frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} \qquad (5.19)$$

समीकरण 5.19 एक उपयोगी समीकरण है। यदि उपरोक्त छः चरों में से पाँच चरों के मान ज्ञात हों, तो अज्ञात चर की गणना समीकरण (5.19) द्वारा की जा सकती है। इस समीकरण को **संयुक्त गैस नियम** कहते हैं।

उदाहरण 5.3

25°C तथा 760 mm (Hg) दाब पर एक गैस 600 mL आयतन घेरती है। किसी अन्य स्थान पर, जहाँ ताप 10°C. आयतन 640 mL हो, गैस का दाब क्या होगा?

हल

p_1 = 760 mm (Hg), V_1 = 600 ml;

T_1 = 25 + 273 = 298 K

V_2 = 640 mL, T_2 = 10 + 273 = 283 K

संयुक्त गैस नियम के अनुसार $\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$

$$\Rightarrow p_2 = \frac{p_1V_1T_2}{T_1V_2}$$

$$\Rightarrow p_2 = \frac{(760\,\text{mm Hg})\times(600\,\text{mL})\times(283\,\text{K})}{(640\,\text{mL})\times(298\,\text{K})}$$

$$\Rightarrow p_2 = 676.6 \text{ mm (Hg)}$$

5.6.1 गैसीय पदार्थ का घनत्व एवं मोलर द्रव्यमान

आदर्श गैस समीकरण का पुनर्विन्यास करने पर हम पाते हैं कि

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

n को $\frac{m}{M}$ से प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं कि

$$\frac{m}{MV} = \frac{p}{RT} \quad (5.20)$$

$$\frac{d}{M} = \frac{p}{RT} \text{ (जहाँ d घनत्व है)} \quad (5.21)$$

समीकरण (5.21) को पुनर्व्यवस्थित करने पर हम एक गैस के मोलर द्रव्यमान की गणना करने के लिए निम्नलिखित संबंध प्राप्त करते हैं —

$$M = \frac{dRT}{p} \quad (5.22)$$

5.6.2 डाल्टन का आंशिक दाब का नियम

इस नियम को जॉन डॉल्टन ने सन् 1801 में प्रतिपादित किया। इसके अनुसार **अन्योन्य क्रिया से विहीन गैसों के मिश्रण का कुल दाब प्रत्येक गैस के आंशिक दाब के योग के बराबर होता है।** अर्थात् वह दाब जब इन गैसों को ताप की समान परिस्थितियों में, समान आयतन वाले पात्र में पृथक्-पृथक् बंद किया जाता है, प्रत्येक गैस द्वारा उत्पन्न किए गए दाब को **आंशिक दाब** कहते हैं। गणितीय रूप में–

$$p_{\text{कुल}} = p_1+p_2+p_3+......(\text{स्थिर T, V पर}) \quad (5.23)$$

जहाँ $p_{\text{कुल}}$ गैसों के मिश्रण का कुल दाब है तथा p_1, p_2, p_3 गैसों के आंशिक दाब हैं।

गैसों को सामान्यत: जल के ऊपर एकत्र किया जाता है। अत: ये नम होती हैं। नमीयुक्त गैस, जिसमें जलवाष्प भी होती है, के वाष्पदाब में से जलवाष्पदाब घटाने पर शुष्क गैस के दाब की गणना की जा सकती है। जलवाष्प द्वारा लगाए जानेवाले दाब को **'जलीय तनाव'** कहते हैं। विभिन्न ताप पर जल के जलीय तनाव को सारणी 5.3 में दिया गया है।

$$p_{\text{शुष्क गैस}} = p_{\text{कुल}} - \text{जलीय तनाव} \quad (5.24)$$

सारणी 5.3 विभिन्न ताप पर जल का जलीय तनाव (वाष्प-दाब)

ताप/K	दाब/bar	ताप/K	दाब/बार
273.15	0.0060	295.15	0.0260
283.15	0.0121	297.15	0.0295
288.15	0.0168	299.15	0.0331
291.15	0.0204	301.15	0.0372
293.15	0.0230	303.15	0.0418

मोल अंश के रूप में आंशिक दाब—माना ताप T पर V आयतनवाले पात्र में तीन गैसें, जिनका आंशिक दाब क्रमश: p_1, p_2, तथा p_3 है, रखी गई हैं, तो

$$p_1 = \frac{n_1RT}{V} \quad (5.25)$$

$$p_2 = \frac{n_2RT}{V} \quad (5.26)$$

$$p_3 = \frac{n_3RT}{V} \quad (5.27)$$

जहाँ n_1, n_2, तथा n_3 इन गैसों के मोलों की संख्या हैं

$$p_{\text{कुल}} = p_1 + p_2 + p_3$$

$$= n_1\frac{RT}{V} + n_2\frac{RT}{V} + n_3\frac{RT}{V}$$

$$= (n_1 + n_2 + n_3)\frac{RT}{V} \quad (5.28)$$

p_1 को $p_{\text{कुल}}$ से भाग देने पर हम पाते हैं कि–

$$\frac{p_1}{p_{\text{total}}} = \left(\frac{n_1}{n_1+n_2+n_3}\right)\frac{RTV}{RTV}$$

$$= \frac{n_1}{n_1+n_2+n_3} = \frac{n_1}{n} = x_1$$

जहाँ $n = n_1 + n_2 + n_3$

x_1 को पहली गैस का मोल अंश कहते हैं।

अतः $p_1 = x_1 \, p_{कुल}$

इसी प्रकार अन्य दो गैसों के लिए हम लिख सकते हैं–

$p_2 = x_2 \, p_{कुल}$ तथा $p_3 = x_3 \, p_{कुल}$

अतः एक सामान्य समीकरण को इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$$p_i = x_i \, p_{कुल} \qquad (5.29)$$

जहाँ p_i तथा x_i, i गैस के क्रमशः आंशिक दाब और मोल अंश हैं। यदि गैसों के मिश्रण का कुल दाब ज्ञात हो, तो समीकरण 5.29 के द्वारा प्रत्येक गैस से उत्पन्न आंशिक दाब को ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण 5.4

एक नीऑन-डाइऑक्सीजन मिश्रण में 70.6 ग्राम डाइऑक्सीजन तथा 167.5 ग्राम नीऑन है, यदि गैसों के मिश्रण का कुल दाब 25 bar हो, तो मिश्रण में नीऑन तथा डाइऑक्सीजन का आंशिक दाब क्या होगा?

हल

डाइऑक्सीजन के मोलों की संख्या $= \dfrac{70.6\,\text{g}}{32\,\text{g mol}^{-1}}$

$= 2.21$ mol

नीऑन के मोलों की संख्या $= \dfrac{167.5\,\text{g}}{20\,\text{g mol}^{-1}}$

$= 8.375$ mol

डाइऑक्सीजन के मोल अंश $= \dfrac{2.21}{2.21 + 8.375}$

$= \dfrac{2.21}{10.585} = 0.21$

नीऑन के मोल अंश $= \dfrac{8.29}{10.50} = 0.79$

अन्य रूप में नीऑन का मोल अंश $= 1 - 0.21 = 0.79$

गैस का आंशिक दाब = मोल अंश × कुल दाब

ऑक्सीजन का आंशिक दाब

$= 0.21 \times 25$ (bar) $= 5.25$ (bar)

नीऑन का आंशिक दाब

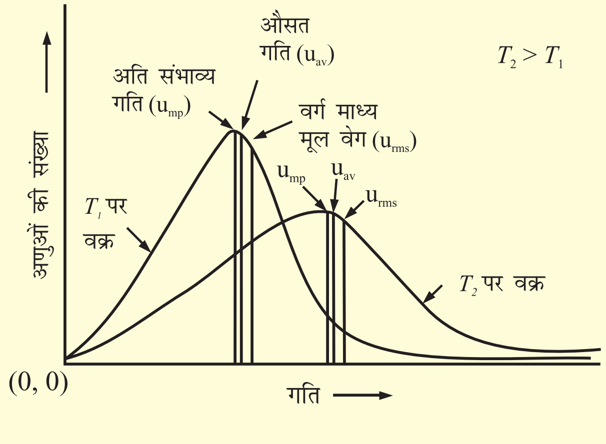
$= 0.79 \times 25$ (bar) $= 19.75$ (bar)

5.7 गतिज ऊर्जा एवं अणुक गति

गैसों के अणु निरंतर गति करते रहते हैं। गति करते समय यह आपस में और पात्र की दीवारों के साथ टकराते हैं। इसके कारण अणुओं की गति और ऊर्जा परिवर्तित होती रहती है। इसलिए किसी भी क्षण सभी अणुओं की गति और ऊर्जा एक समान नहीं होती। अतः हम अणुओं की गति का केवल औसत मान ही ज्ञात कर सकते हैं। यदि नमूने में n अणु, हों जिनकी गतियाँ $u_1, u_2, u_3, \ldots\ldots u_n$, हों तो अणुओं की औसत गति, u_{av} का परिकलन निम्न प्रकार से किया जा सकता है।

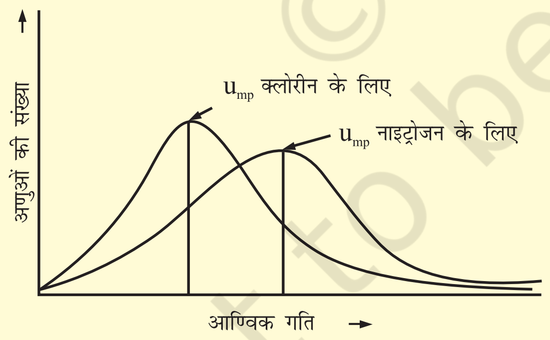
$$u_{av} = \frac{u_1 + u_2 + \ldots\ldots\ldots u_n}{n}$$

मैक्सवैल और बोल्ट्ज़मान ने प्रदर्शित किया कि गतियों का वास्तविक वितरण गैस के आण्विक द्रव्यमान और ताप पर निर्भर करता है। मैक्सवैल ने कोई भी विशेष गति प्राप्त अणुओं की संख्या ज्ञात करने के लिए एक सूत्र का सृजन किया– चित्र–5.8 में दो भिन्न तापों T_1 और T_2 पर अणुओं की संख्या और आण्विक गति के मध्य ग्राफ दर्शाया गया हे। ग्राफ में दिखाए गए गतियों के वितरण को गतियों का मैक्सवैल-बोल्टज़मान वितरण कहते हैं।



चित्र 5.8 गतियों का मैक्सवैल-बोल्ट्ज़मान वितरण

ग्राफ़ से पता चलता है कि बहुत अधिक और बहुत कम गति वाले अणुओं की संख्या बहुत कम होती है। ग्राफ़ का शीर्ष बिन्दु वह गति प्रदर्शित करता है जो अधिकतर अणुओं की होती है। इस गति को अति संभाव्य गति, u_{mp}. कहते हैं। यह अणुओं की औसत गति के बहुत निकट होती है। ताप बढ़ाने से अति संभाव्य गति बढ़ जाती है। इसके अतिरिक्त उच्च ताप पर गति वितरण वक्र चौड़ा हो जाता है। वक्र का चौड़ा होना दिखाता है कि अधिक गति से गतिमान अणुओं की संख्या बढ़ जाती है। गति का वितरण अणुओं के द्रव्यमान पर भी निर्भर करता है। समान ताप पर अधिक द्रव्यमान वाले अणुओं की गति हल्के अणुओं की तुलना में धीमी होती है। उदाहरणार्थ, समान ताप पर हल्के नाइट्रोजन अणु भारी क्लोरीन अणुओं से तेज़ गति करते हैं। अतः किसी भी दिए गए ताप पर नाइट्रोजन के अणुओं की अति संभाव्य गति क्लोरीन के अणुओं से अधिक होती है। क्लोरीन और नाइट्रोजन के अणुओं की गतियों के वितरण को चित्र-5.9 में देखिए। यद्यपि किसी भी ताप पर अणुओं की निजी गति परिवर्तित होती रहती है पर गतियों का वितरण वही रहता है।



चित्र 5.9 300 K ताप पर क्लोरीन और नाइट्रोजन के अणुओं की गतियों का वितरण

हम जानते हैं कि किसी कण की गतिज ऊर्जा को निम्नलिखित व्यंजक द्वारा दिया जाता है–

$$\text{गतिज ऊर्जा} = \frac{1}{2}mu^2$$

इसलिए यदि हम गैस के कण की सीधी रेखा में चलने पर औसत स्थानांतरण ऊर्जा, $\frac{1}{2}m\overline{u^2}$, जानना चाहें तो हमें सभी अणुओं की गतियों के वर्ग के औसत, $\overline{u^2}$ की आवश्यकता होगी। इसे निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जाता है।

$$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \ldots\ldots\ldots u_n^2}{n}$$

गतियों के वर्ग का औसत गैस के अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा का सीधा माप होता है। यदि हम गतियों के वर्ग के औसत मान का वर्गमूल लें तो हमें गति का जो मान प्राप्त होता है वह अति संभाव्य गति और औसत गति से भिन्न होता है। इस गति को वर्ग माध्य मूल वेग (Root mean square speed) कहते हैं और इसे निम्नलिखित व्यंजक द्वारा दिया जाता है।

$$u_{rms} = \sqrt{\overline{u^2}}$$

वर्ग माध्य मूल वेग, औसत गति और अति संभाव्य गति में निम्नलिखित संबंध होता है–

$$u_{rms} > u_{av} > u_{mp}$$

तीनों गतियों का अनुपात निम्नलिखित होता है।

$$u_{mp} : u_{av} : u_{rms} :: 1 : 1.128 : 1.224$$

5.8 गैसों का अणुगतिक सिद्धांत

यहाँ हमने अनेक नियमों (बॉयल नियम, चार्ल्स नियम आदि) का अध्ययन किया जो वैज्ञानिकों द्वारा दिए गए प्रायोगिक तथ्यों का संक्षिप्त कथन है। इन वैज्ञानिक विधियों का प्रयोग सावधानीपूर्वक करने पर हम पाते हैं कि कोई निकाय विभिन्न परिस्थितियों में कैसे व्यवहार करता है। जब प्रायोगिक तथ्य स्थापित हो जाते हैं, तब वैज्ञानिक यह जानने के लिए उत्सुक रहते हैं कि निकाय इस प्रकार का व्यवहार क्यों करता है? उदाहरणार्थ — गैस

नियम बताते हैं कि जब दाब बढ़ाया जाता है, तब गैस संपीडित होती हैं, परंतु हमें यह भी जानना चाहिए कि जब गैस संपीडित की जाती है, तब उसके आण्विक स्तर पर क्या होता है? इन प्रश्नों के उत्तर देने के लिए एक सिद्धांत बनाया गया। यह सिद्धांत हमारे अवलोकनों को अच्छी तरह समझने में एक मॉडल का कार्य करता है। वह सिद्धांत, जो गैसों के व्यवहार का स्पष्टीकरण देता है, 'गैसों का अणुगति सिद्धांत' कहलाता है। यह परमाण्वीय तथा आण्विक सिद्धांत का प्रसार है।

गैसों के अणुगति सिद्धांत के प्रमुख अभिगृहीत नीचे दिए गए हैं। ये अभिगृहीत उन अणु तथा परमाणुओं से संबंधित हैं, जिनको देखा नहीं जा सकता है। अतः ये सिद्धांत गैसों के सूक्ष्मदर्शी प्रतिरूप हैं। गैसों के अणुगति सिद्धांत पर आधारित गणनाएँ तथा अनुमान इनके प्रायोगिक प्रेक्षणों के अनुरूप होते हैं तथा इस मॉडल के संशुद्ध रूप को स्थापित करते हैं —

गैस अधिक संख्या में समरूप कणों (परमाणु या अणु) से मिलकर बनी होती है। ये कण इतने छोटे-छोटे तथा इतने दूर-दूर होते हैं कि गैस-अणुओं का कुल आयतन उनके मध्य के रिक्त स्थान की तुलना में नगण्य होता है। यह अभिगृहीत गैसों की उच्च संपीड्यता को व्यक्त करता है।

सामान्य ताप एवं दाब पर गैस-कणों के मध्य कोई आकर्षण बल नहीं होता है। इस अभिगृहीत का आधार यह है कि गैस प्रसारित होकर उनके लिए उपलब्ध स्थान को पूर्णतः घेर लेती है तथा सामान्य ताप एवं दाब पर द्रवीकृत नहीं होती है।

गैस के कण लगातार गतिक अवस्था में रहते हैं। यदि वे कण स्थिर अवस्था में होते, तो गैसें एक निश्चित आकृति ग्रहण कर लेतीं, परंतु ऐसा प्रेक्षित होता नहीं है।

गैस के कण प्रत्येक संभव दिशा में सीधी रेखा में गमन करते रहते हैं। अपनी गति के दौरान ये आपस में अथवा पात्र की दीवार से टकराते रहते हैं। गैस के द्वारा उत्पन्न दाब, पात्र की दीवारों पर गैस के अणुओं द्वारा किए गए प्रहारों का परिणाम होता है।

गैस के अणुओं के मध्य संघट्ट पूर्णतः प्रत्यास्थ होती है। इसका तात्पर्य यह है कि संघट्ट के पूर्व एवं पश्चात् अणुओं की ऊर्जा समान रहती है। संघट्ट में अणुओं के मध्य ऊर्जा का विनिमय हो सकता है, अर्थात् विशिष्ट अणु की ऊर्जा में परिवर्तन हो सकता है, परंतु कुल ऊर्जा स्थिर बनी रहती है। यह अभिगृहीत इस तथ्य पर आधारित है कि गैस का स्वतः शीतलन या ऊष्मन नहीं होता है। यदि गैस के अणुओं की गति रुक जाए, तो वे एकत्र हो जाएँगे, जो वास्तविक प्रेक्षण के विपरीत या प्रतिकूल होगा।

किसी भी समय गैस के विभिन्न कणों का वेग भिन्न-भिन्न होता है। फलस्वरूप विभिन्न गतिज ऊर्जाएँ होती हैं। यह तथ्य सही प्रतीत होता है, क्योंकि जैसे ही अणु संघट्ट करते हैं, वैसे ही उनके वेगों में परिवर्तन हो जाता है। यदि सभी अणुओं के प्रारंभिक वेग समान हों, तो भी संघट्ट के उपरांत उनकी एकरूपता समाप्त हो जाती है। परिणामतः उनके वेग भिन्न-भिन्न हो जाते हैं। यह वेग लगातार परिवर्तित होता रहता है। इसके बावजूद निश्चित ताप पर वेगों का वितरण समान बना रहता है।

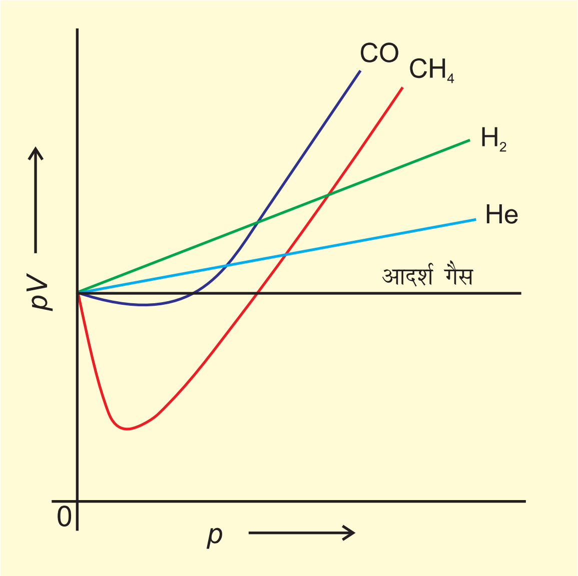
यदि एक अणु में विभिन्न वेग होते हैं, तो उसकी विभिन्न गतिज ऊर्जाएँ होंगी। ऐसी परिस्थितियों में हम केवल औसत गतिज ऊर्जा की बात कर सकते हैं। अणुगति सिद्धांत में ऐसा माना गया है कि गैस के अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा उसके परम ताप के समानुपाती होती है। ऐसा देखा गया है कि ताप बढ़ाने पर गैस का प्रसार होता है एवं यदि आयतन स्थिर रखा जाए, तो दाब बढ़ता है (चार्ल्स तथा गै-लुसैक का नियम)। गैस को गरम किए जाने पर कणों की गतिज ऊर्जा बढ़ जाती है, जिससे ये पात्र की दीवार पर अधिक तेजी से प्रहार करते हैं। फलतः अधिक दाब उत्पन्न होता है।

गैसों का अणुगति सिद्धांत सैद्धांतिक रूप से दाब-आयतन के मध्य संबंध तथा गैसों के नियम (जिनका अध्ययन हम पूर्व खंडों में कर चुके हैं) को प्रतिपादित करता है।

5.9 आदर्श व्यवहार से विचलन

गैसों का सैद्धांतिक प्रतिरूप प्रायोगिक अवलोकनों के संगत है। कठिनाई तब उत्पन्न होती है, जब हम यह जानने का प्रयास करते हैं कि $pV = nRT$ का संबंध कब तक गैसों के ताप-दाब-आयतन के मध्य संबंध को बनाए रखता है। इस तथ्य का पता लगाने के लिए हम गैसों के pV को p के विरुद्ध आरेख खींचते हैं। बॉयल के नियमानुसार, स्थिर ताप पर pV स्थिर होना चाहिए तथा pV और p के मध्य आरेख में सीधी रेखा

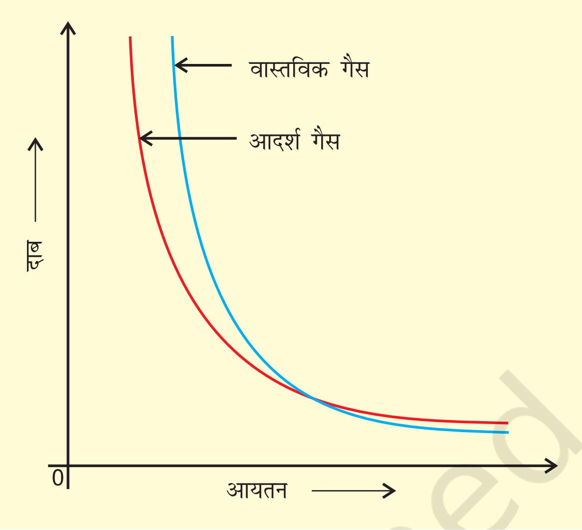
(जो अक्ष के समानांतर है) प्राप्त होनी चाहिए। (चित्र 5.10,) 273 K पर विभिन्न गैसों के वास्तविक आँकड़ों पर आधारित इस प्रकार के आरेख को दर्शाता है।



चित्र 5.10 *आदर्श गैस तथा वास्तविक गैस के लिए* pV *तथा* p *के मध्य आरेख*

यह आसानी से देखा जा सकता है कि स्थिर ताप पर वास्तविक गैसों के लिए pV तथा p के मध्य आरेख में सीधी रेखा प्राप्त नहीं होती है। इसमें आदर्श व्यवहार से स्पष्ट विचलन दिखाई देता है तथा दो प्रकार के वक्र दिखाई देते हैं। इस वक्र में डाइहाइड्रोजन तथा हीलियम के लिए दाब बढ़ाने पर pV का मान भी बढ़ता जाता है। कार्बन मोनोऑक्साइड तथा मेथेन के लिए द्वितीय प्रकार का वक्र मिलता है। इस प्रकार के वक्र में प्रारंभ में आदर्श व्यवहार से ऋणात्मक विचलन मिलता है। दाब बढ़ाने पर प्रारंभ में pV का मान कम होकर, न्यूनतम स्तर तक पहुँचता है, फिर बढ़ता है और आदर्श गैस की रेखा को पार करके लगातार धनात्मक विचलन दर्शाता है। अत: प्रेक्षित होता है कि वास्तविक गैसें बॉयल नियम, चार्ल्स नियम तथा आवोगाद्रो नियम का पूर्ण: पालन सभी स्थितियों में नहीं करती हैं।

जब दाब-आयतन आरेख खींचा जाता है, तब आदर्श व्यवहार से विचलन आभासी हो जाता है। वास्तविक गैसों के लिए दाब-आयतन आरेख के प्रायोगिक आँकड़े तथा आदर्श गैस के लिए बॉयल के नियमानुसार सैद्धांतिक रूप की गणनाएँ संपाती होनी चाहिए। चित्र 5.11 में यह आरेख दिखाए हैं। उच्च दाब पर मापित आयतन परिकलित आयतन से अधिक होता है, जबकि निम्न दाब पर मापित तथा परिकलित आयतन एक-दूसरे के समीप होते हैं।



चित्र 5.11 *आदर्श गैस तथा वास्तविक गैस के लिए दाब-आयतन के मध्य आरेख*

ऐसा देखा गया कि वास्तविक गैसें सभी परिस्थितियों में बॉयल, चार्ल्स तथा आवोगाद्रो के नियम का पूर्ण पालन नहीं करती हैं। अब दो प्रश्न उभरते हैं–

(i) गैस आदर्श व्यवहार से विचलन क्यों दर्शाती है?

(ii) वे कौन सी परिस्थितियाँ हैं, जो गैस को आदर्शत्व से विचलित करती हैं?

यदि हम गैसों के अणु-गति सिद्धांत की अभिधारणा पर पुनर्विचार करें, तो हमें इन प्रश्नों का उत्तर मिल जाएगा। हम पाते हैं कि अणु-गति सिद्धांत की दो कल्पनाएँ सही नहीं हैं। वे हैं–

(क) गैस के अणुओं के मध्य कोई आकर्षण-बल नहीं होता।

(ख) गैस के अणुओं का आयतन गैस द्वारा घेरे गए आयतन की तुलना में बहुत कम होता है।

अभिधारणा (क) केवल तब सही है, जब गैस कभी भी द्रवीकृत न हो, लेकिन हम जानते हैं कि ठंडी करने पर तथा संपीडित करने पर गैस को द्रवीकृत किया जा सकता है तथा द्रव के अणुओं को संपीडित करना कठिन होता है, अर्थात् प्रतिकर्षण बल इतने प्रभावी होते हैं कि सूक्ष्म आयतन में अणुओं के अपमर्दन का विरोध करते हैं। यदि अभिगृहीत (ख) सही है, तो दाब-आयतन आरेख में वास्तविक गैस के प्रायोगिक आँकड़े तथा बॉयल के नियम पर आधारित सैद्धांतिक परिकलन एक-दूसरे के संपाती होने चाहिए।

वास्तविक गैस आदर्श व्यवहार से विचलन इसलिए दर्शाती हैं, क्योंकि अणु आपस में अन्योन्य क्रिया करते हैं। आकर्षण

© NCERT not to be republished

बल अणुओं को पास-पास लाने का प्रयास करते हैं, जबकि प्रतिकर्षण बल अणुओं को एक-दूसरे से दूर करने का प्रयास करते हैं। उच्च दाब पर गैस के अणु पूर्ण प्रतिघात के साथ पात्र की दीवार से नहीं टकराते हैं, क्योंकि आण्विक आकर्षण बल के कारण वे पीछे की ओर अन्य अणुओं के साथ आकर्षण बल महसूस करते हैं। यह गैस के अणुओं द्वारा पात्र की दीवार पर उत्पन्न दाब को प्रभावित करता है। अत: वास्तविक गैस के द्वारा उत्पन्न दाब आदर्श गैस के दाब से कम होता है।

$$p_{\text{आदर्श}} = p_{\text{वास्तविक}} + \frac{an^2}{V^2} \qquad (5.30)$$

प्रेक्षित दाब, संशोधित पद

यहाँ a एक स्थिरांक है।

इस स्थिति में प्रतिकर्षण बल भी सार्थक हो जाते हैं। प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रियाएँ लघु मात्रा में होती हैं तथा जब अणु एक-दूसरे के लगभग संपर्क में होते हैं, तब ये सार्थक हो जाती हैं। यह स्थिति उच्च दाब पर उत्पन्न होती है। प्रतिकर्षण बल अणुओं को सूक्ष्म, परंतु अभेद्य गोले की भाँति व्यवहार करने के लिए प्रेरित करते हैं। अणुओं के द्वारा घेरा गया आयतन भी सार्थक हो जाता है, क्योंकि अणु V आयतन में विचरण के स्थान पर $(V - nb)$ आयतन में विचरण करने के लिए प्रतिबंधित हो जाते हैं, जहाँ nb गैस के अणुओं द्वारा घेरे गए वास्तविक आयतन के लगभग बराबर है। b एक स्थिरांक है। दाब आयतन के इन संशोधनों को ध्यान में रखते हुए हम समीकरण 5.17 को इस प्रकार लिख सकते हैं–

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad (5.31)$$

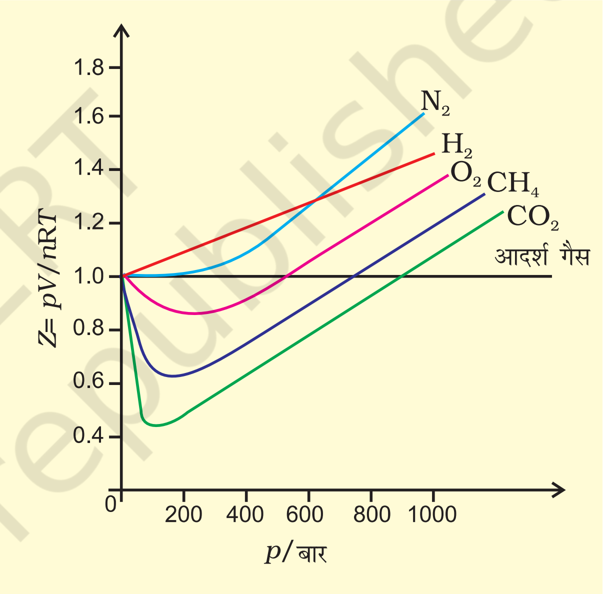
समीकरण 5.31 को 'वांडरवाल समीकरण' कहते हैं। n गैस के मोलों की संख्या है। a तथा b वांडरवाल स्थिरांक हैं, जिनका मान गैस के चारित्रिक गुणों पर निर्भर करता है। a का मान गैस के अणुओं में अंतरा-अणुक आकर्षण बल का परिमाण है, जो ताप एवं दाब पर निर्भर नहीं करता है।

कम ताप पर भी अंतरा-अणुक बल सार्थक हो जाते हैं, क्योंकि अणु कम ऊर्जा से गमन करते हैं, जिससे ये अणु एक-दूसरे से आकर्षण बल से बंधे होते हैं। वास्तविक गैस तब आदर्श व्यवहार प्रदर्शित करती है, जब अंतर-अणुक बल प्रायोगिक रूप से नगण्य हो जाए। वास्तविक गैस तब भी आदर्श व्यवहार प्रदर्शित करती है, जब दाब शून्य हो जाए।

आदर्श व्यवहार से विचलन को संपीड्यता कारक Z द्वारा मापा जा सकता है, जो p, V तथा nRT के गुणनफल का अनुपात होता है। गणितीय रूप में

$$Z = \frac{pV}{nRT} \qquad (5.32)$$

आदर्श गैसों के लिए Z = 1 होता है, क्योंकि सभी ताप एवं दाब पर $pV = nRT$ होता है। Z एवं p के मध्य आरेख खींचने पर सीधी रेखा प्राप्त होती है, जो दाब अक्ष के समानांतर होती है। (चित्र 5.12)। इन गैसों में Z का मान इकाई से



चित्र 5.12 कुछ गैसों के संपीड्यता कारक में परिवर्तन

विचलित हो जाता है, जो आदर्शत्व से विचलन दर्शाती हैं। निम्नत्व दाब पर लगभग सभी गैसों के लिए $Z \approx 1$ होता है। वे आदर्श गैस की भाँति व्यवहार करती हैं, परंतु उच्च दाब पर सभी गैसों के लिए $Z > 1$ होता है। अर्थात् इन्हें संपीडित करना कठिन होता है। मध्यवर्ती दाब पर $Z < 1$ होता है। अत: **जब गैस द्वारा घेरा गया आयतन बहुत अधिक हो, तो वास्तविक गैस आदर्श गैस की भाँति व्यवहार दर्शाती है, क्योंकि ऐसी स्थिति में अणुओं का आयतन नगण्य माना जा सकता है।** अन्य शब्दों में — जब दाब बहुत निम्न होता है, तो गैस का व्यवहार अधिक आदर्श हो जाता है। किस दाब तक गैस आदर्श नियमों का पालन करेगी, यह गैसों की प्रकृति तथा ताप पर

निर्भर करता है। वह ताप, जिसपर कोई वास्तविक गैस पर्याप्त दाब की मात्रा में आदर्श गैस की भाँति व्यवहार करती है, **बॉयल ताप** या **बॉयल बिंदु** कहलाता है। एक गैस का बॉयल बिंदु गैस की प्रकृति पर निर्भर करता है। बॉयल बिंदु से ऊपर वास्तविक गैस आदर्शता से धनात्मक विचलन दर्शाती है तथा Z का मान एक से अधिक होता है। अणुओं के मध्य आकर्षण बल बहुत क्षीण होते हैं। बॉयल बिंदु से नीचे दाब बढ़ाने पर वास्तविक गैसों का Z का मान प्रारंभ में कम होता है तथा पुनः दाब बढ़ाने पर Z का मान लगातार बढ़ता चला जाता है। उपरोक्त व्याख्या से यह स्पष्ट होता है कि उच्च ताप तथा निम्न दाब पर वास्तविक गैस आदर्श व्यवहार दर्शाती है। विभिन्न गैसों के लिए ये परिस्थितियाँ भिन्न-भिन्न होती हैं।

यदि हम निम्नलिखित व्युत्पन्न को देखें, तो Z के संदर्भ में हमें और अधिक जानकारी प्राप्त होती है।

$$Z = \frac{pV_{\text{वास्तविक}}}{n\text{RT}} \quad (5.33)$$

यदि गैस आदर्श व्यवहार दर्शाए, तो

$$V_{\text{आदर्श}} = \frac{n\text{RT}}{p}$$

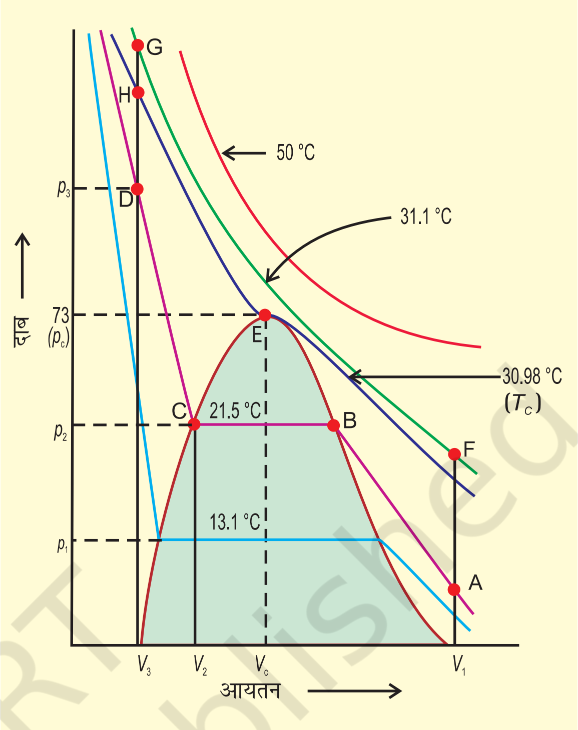
$\frac{n\text{RT}}{p}$ के इस मान को समीकरण 5.33 में रखने पर हम पाते हैं कि

$$Z = \frac{V_{\text{वास्तविक}}}{V_{\text{आदर्श}}} \quad (5.34)$$

समीकरण 5.34 से स्पष्ट है कि संपीड्यता गुणांक गैस के वास्तविक मोलर आयतन तथा उसी ताप एवं दाब पर आदर्श गैस के मोलर आयतन का अनुपात होता है। इस खंड में हम अध्ययन करेंगे कि गैसीय तथा द्रव अवस्था में विभेद करना संभव नहीं है तथा कम आयतन और उच्च आण्विक आकर्षण के क्षेत्र में द्रव को गैस की नैरंतर्य अवस्था माना जा सकता है। हम यह भी देखेंगे कि गैसों के द्रवीकरण के लिए उपयुक्त परिस्थितियों के लिए समतापी वक्रों का उपयोग किस प्रकार किया जाता है।

5.10 गैसों का द्रवीकरण

किसी पदार्थ की गैस तथा द्रव अवस्था के लिए दाब-आयतन-ताप संबंधों के पूर्ण आँकड़े प्रथम बार थॉमस ऐन्ड्रूज ने कार्बन डाइऑक्साइड के लिए दिए। उन्होंने विभिन्न तापों पर कार्बन डाइऑक्साइड के समतापी आरेख खींचे (चित्र 5.13)। बाद में यह पाया गया कि वास्तविक गैसें कार्बन डाइऑक्साइड के समान



चित्र 5.13: विभिन्न तापों पर कार्बन डाइऑक्साइड के समतापी आरेख

व्यवहार दर्शाती हैं। ऐन्ड्रूज ने देखा कि उच्च ताप पर समतापी आरेख आदर्श गैस के समतापी आरेख के समान होते हैं। उन्होंने यह भी पाया कि उच्च दाब पर भी गैस को द्रवित नहीं किया जा सकता है। जब ताप कम किया जाता है, तो वक्र की आकृति परिवर्तित हो जाती है तथा आँकड़े आदर्श व्यवहार से विचलन दर्शाते हैं। 30.98°C पर 73 वायुमंडलीय दाब से पूर्व कार्बन डाइऑक्साइड गैस द्रव अवस्था में रहती है (चित्र 5.13 में बिंदु E)। 73 वायुमंडलीय दाब पर कार्बन डाइऑक्साइड पहली बार द्रव अवस्था में प्रकट होती है। 30.98°C ताप कार्बन डाइऑक्साइड का **क्रांतिक ताप** (T_c) कहलाता है। यह वह अधिकतम ताप है, जिसपर द्रव कार्बन डाइऑक्साइड प्राप्त होती है तथा अधिक ताप पर यह गैस होती है।

क्रांतिक ताप पर एक मोल गैस का आयतन **क्रांतिक आयतन** (V_c) तथा इस ताप पर दाब **क्रांतिक दाब** (p_c) कहलाता है।

क्रांतिक ताप, क्रांतिक दाब तथा क्रांतिक आयतन को 'क्रांतिक स्थिरांक' कहते हैं। पुनः दाब बढ़ाने पर द्रव कार्बन डाइऑक्साइड संपीडित हो जाती है। खड़ी रेखा द्रव कार्बन डाइऑक्साइड के समतापी आरेख को प्रदर्शित करती है। अत्यधिक दाब बढ़ाने पर संपीड्यता में सूक्ष्म न्यूनता द्रवों की

© NCERT not to be republished

कम संपीड्यता को प्रदर्शित करती है। 21.5°C पर बिंदु B तक कार्बन डाइऑक्साइड गैस अवस्था में रहती है। बिंदु B पर विशिष्ट आयतन का द्रव प्राप्त होता है। इसके उपरांत संपीडन पर दाब परिवर्तित नहीं होता है। द्रव तथा गैस कार्बन डाइऑक्साइड साथ-साथ रहती है। दाब पुन: बढ़ाने पर गैस का संघनन अधिक होता है तथा बिंदु C प्राप्त होता है। बिंदु C पर पूरी गैस संघनित हो जाती है। तत्पश्चात् पुन: दाब बढ़ाने पर द्रव बहुत कम संपीडित होता है तथा एक अतिप्रवण रेखा मिलती है। V_2 से V_3 तक आयतन में सूक्ष्म संपीडन p_2 से p_3 दाब को अतिप्रवण बनाता है (चित्र 5.13)। 30.98°C (क्रांतिक ताप) से नीचे प्रत्येक वक्र इसी प्रकार की प्रवृत्ति प्रदर्शित करता है। कम ताप पर केवल क्षैतिज रेखा की लंबाई में वृद्धि होती है। क्रांतिक बिंदु पर क्षैतिज भाग एक बिंदु में विलीन हो जाता है। अत: हम देखते हैं कि चित्र 5.13 में बिंदु A गैसीय अवस्था को प्रदर्शित करता है। D बिंदु द्रव अवस्था को प्रदर्शित करता है, जबकि इस बिंदु से नीचे गुंबदनुमा आकृति में कार्बन डाइऑक्साइड की द्रव तथा गैसीय अवस्था साम्यावस्था में होती है। सभी गैसें स्थिर ताप पर संपीडन (समतापी संपीडन) पर कार्बन डाइऑक्साइड के समान व्यवहार प्रदर्शित करती हैं। उपरोक्त व्याख्या यह भी दर्शाती है कि द्रवीकरण के लिए गैसों को क्रांतिक ताप से नीचे ठंडा किया जा सकता है। क्रांतिक ताप वह अधिकतम ताप होता है, जिसपर द्रवीकृत गैस प्रथम बार दिखाई देती है। स्थायी गैसों (अर्थात् वे गैसें, जो Z के मान में लगातार धनात्मक विचलन प्रदर्शित करती हैं) के द्रवीकरण के लिए ताप में कमी के साथ-साथ पर्याप्त संपीडन आवश्यक होता है। संपीडन, गैस के अणुओं को पास-पास लाता है, जबकि ताप कम करने से अणुओं का गमन कम हो जाता है, अर्थात् अंतराणुक अन्योन्य क्रिया ही कम गतिशील अणुओं को पास-पास करती है तथा गैस द्रवीकृत हो जाती है। एक गैस को द्रव में तथा द्रव को गैस में एक प्रावस्था में रहते हुए परिवर्तित किया जा सकता है। उदारणार्थ– चित्र 5.13 में ताप बढ़ाने पर जब हम बिंदु A से F की ओर जाते हैं, तब इस समतापी वक्र (31.1°C) के सहारे स्थिर ताप पर गैस को संपीडित करने पर बिंदु G मिलता है। इसके पश्चात् हम ताप कम करके ऊर्ध्वाधर नीचे की ओर बिंदु D पर जाते हैं। जैसे ही हम बिंदु H को पार करते हैं, वैसे ही हमें द्रव प्राप्त होता है, परंतु कहीं भी दो प्रावस्थाएँ उपस्थित नहीं होती हैं। यदि यह प्रक्रिया क्रांतिक ताप पर संपन्न होती है, तो पदार्थ केवल एक ही प्रावस्था में रहता है।

अत: द्रव तथा गैसीय अवस्था में सातत्य (निरंतरता) है इस सातत्य अवस्था को पहचानने के लिए गैस तथा द्रव के लिए तरल पद को प्रयोग में लाया जाता है। अत: द्रव को गैस के संघनित रूप में देखा जा सकता है। जब तरल, क्रांतिक ताप से कम ताप पर होता है (तथा उसका आयतन गुंबदनुमा आकृति में हो) तो द्रव तथा गैस में विभेद किया जा सकता है, क्योंकि इस परिस्थिति में द्रव तथा गैस साम्यावस्था में होते हैं और दो प्रावस्थाओं के मध्य विभेदकारी परत दिखाई देती है। इस विभेदी परत की अनुपस्थिति में हम किसी भी विधि द्वारा इन दो अवस्थाओं में विभेद नहीं कर सकते हैं। क्रांतिक ताप पर गैस में द्रव का परिवर्तन अप्रत्यक्ष तथा सतत होता है, दो परतों को पृथक् करनेवाली सतह अदृश्य हो जाती है (खंड 5.11.1)। क्रांतिक ताप से नीचे किसी भी गैस को केवल दाब बढ़ाकर द्रवीकृत किया जा सकता है। इसे उस पदार्थ की वाष्प कहते हैं। क्रांतिक ताप से नीचे कार्बन डाइऑक्साइड को 'कार्बन डाइऑक्साइड वाष्प' कहते हैं। कुछ पदार्थों के क्रांतिक स्थिरांकों के मान सारणी 5.4 में दिए गए हैं।

सारणी 5.4 कुछ पदार्थों के क्रांतिक स्थिरांक

पदार्थ	T_c /K	p_c /bar	V_c/dm³ mol⁻¹
H_2	33.2	12.97	0.0650
He	5.3	2.29	0.0577
N_2	126.0	33.9	0.0900
O_2	154.3	50.4	0.0744
CO_2	304.10	73.9	0.0956
H_2O	647.1	220.6	0.0450
NH_3	405.5	113.0	0.0723

उदाहरण 5.5

एक गैस चारित्रिक क्रांतिक ताप रखती है, जिसके परिमाण गैस के अणुओं के मध्य अंतराणुक बलों पर निर्भर करता है। अमोनिया तथा कार्बन डाइऑक्साइड के क्रांतिक ताप क्रमश: 405.5K तथा 304.10K है। यदि ताप को 500K से समातापी ताप तक कम करें, तो कौन सी गैस पहले द्रवीकृत होगी?

हल

अमोनिया का द्रवीकरण पहले होगा, क्योंकि इसका क्रांतिक ताप पहले प्राप्त हो जाएगा। कार्बन डाइऑक्साइड के द्रवीकरण के लिए और अधिक शीतलन करना होगा।

© NCERT not to be republished

5.11 द्रव अवस्था

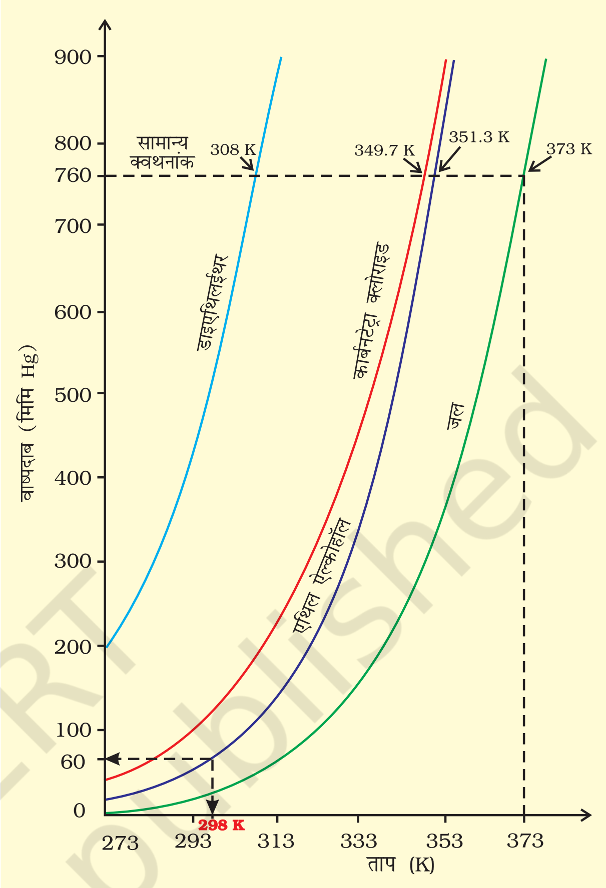
गैस अवस्था की तुलना में, द्रव अवस्था में अंतराअणुक बल अधिक प्रबल होते हैं। उनके अणु इतने पास-पास होते हैं कि उनके मध्य रिक्त स्थान बहुत कम होता है। सामान्य परिस्थितियों में गैस की तुलना में द्रव अधिक सघन होते हैं।

द्रवों के अणु अंतराअणुक आकर्षण बलों द्वारा बंधे रहते हैं द्रवों का आयतन निश्चित होता है। क्योंकि अणु एक-दूसरे से पृथक् नहीं होते हैं, जबकि द्रव के अणु मुक्त रूप से गमन करते रहते हैं, जिससे द्रव प्रवाहित होते हैं। द्रव को एक पात्र से दूसरे पात्र में डाला जा सकता है तथा जिस पात्र में उसे रखा जाता है, उसी की आकृति ग्रहण कर लेता है। इस खंड में हम द्रव के कुछ गुणों, जैसे– वाष्पदाब, पृष्ठतनाव तथा श्यानता का अध्ययन करेंगे।

5.11.1 वाष्पदाब

यदि एक निर्वातित पात्र को द्रव से आंशिक रूप से भरा जाता है, तो द्रव का कुछ भाग वाष्पीकृत होकर पात्र के शेष आयतन को भर देता है। प्रारंभ में द्रव वाष्पित होता है तथा वाष्प के द्वारा द्रव की सतह पर लगाए गए दाब (वाष्प दाब) में वृद्धि होती जाती है। कुछ समय पश्चात् यह स्थिर हो जाता है तथा द्रव-अवस्था एवं वाष्प-अवस्था के मध्य साम्य स्थापित हो जाता है। इस अवस्था में वाष्पदाब **साम्य वाष्पदाब** अथवा **संतृप्त वाष्पदाब** कहलाता है। चूँकि वाष्पन की प्रक्रिया ताप पर आधारित होती है, अतः किसी द्रव के वाष्पदाब की चर्चा करते समय ताप का उल्लेख करना आवश्यक होता है।

जब द्रव को खुले पात्र में गरम किया जाता है, तब वह अपनी सतह से वाष्पीकृत होता है। जब द्रव का वाष्पदाब बाह्य दाब के समान हो जाता है, तब पूरे द्रव का वाष्पीकरण होने लगता है तथा वाष्प अपने परिवेश में मुक्त रूप से प्रसारित होती है। संपूर्ण द्रव के मुक्त वाष्पीकरण की स्थिति को 'उबलना' कहते हैं। वह ताप, जिसपर किसी द्रव का वाष्पदाब बाह्य दाब के समान हो जाता है, यह उस दाब पर द्रव का 'क्वथनांक' कहलाता है। कुछ सामान्य द्रवों के वाष्पदाब चित्र 5.14 में दर्शाए गए हैं। एक वायुमंडलीय दाब पर क्वथनांक को **सामान्य क्वथनांक** कहते हैं। यदि दाब एक bar हो, तो क्वथनांक को **मानक क्वथनांक** कहते हैं। किसी द्रव का मानक क्वथनांक सामान्य क्वथनांक से कुछ कम होता है। चूँकि एक bar दाब एक वायुमंडलीय दाब से कुछ कम होता है, अतः जल का सामान्य क्वथनांक 100°C (373K) है, जबकि मानक क्वथनांक 99.6°C (372.6K) है।



चित्र 5.14

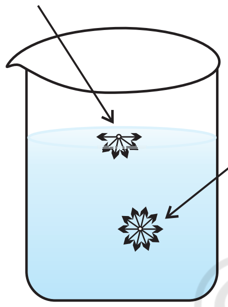
उच्च उन्नतांश पर वायुमंडलीय दाब कम होता है, अतः समुद्रतल की तुलना में उच्च उन्नतांश पर द्रव कम ताप पर उबलता है। चूँकि पहाड़ों पर जल कम ताप पर उबलता है, अतः भोजन को पकाने के लिए प्रेशर कुकर का इस्तेमाल करना पड़ता है। चिकित्सालयों में शल्य-क्रिया में काम आनेवाले उपकरणों को ऑटोक्लेव में उबालकर रोगाणुरहित किया जाता है, क्योंकि ऑटोक्लेव के मुख पर भार रखकर दाब बढ़ाने से उसमें निहित जल का क्वथनांक बढ़ जाता है।

जब हम द्रव को बंद पात्र में उबालते हैं, तब क्वथन नहीं होता है। सतत् गरम किए जाने पर वाष्पदाब बढ़ता है। प्रारंभ में द्रव तथा वाष्प के मध्य एक स्पष्ट सीमा-रेखा दिखाई देती है, क्योंकि द्रव वाष्प की तुलना में अधिक सघन होता है। जैसे-जैसे ताप बढ़ाया जाता है, वैसे-वैसे अधिकाधिक अणु वाष्प प्रावस्था में परिवर्तित होते हैं तथा वाष्प का घनत्व बढ़ता जाता है। चूँकि अणु दूर-दूर होते हैं, अतः ये प्रसारित होते हैं। जब द्रव तथा वाष्प का घनत्व समान हो जाता है, तब द्रव तथा वाष्प के मध्य की सीमा-रेखा अदृश्य हो जाती है। यह ताप 'क्रांतिक ताप' कहलाता है, जिसकी व्याख्या हम खंड 5.10 में कर चुके हैं।

© NCERT not to be republished

5.11.2 पृष्ठ तनाव (Surface Tension)

यह सर्वविदित तथ्य है कि द्रव पात्र का आकार ग्रहण कर लेते हैं। मर्करी की बूँदें सतह पर फैलने की बजाय गोलाकार मणिका के रूप में क्यों होती हैं? नदी के तल में मृदा के कण पृथक्-पृथक् क्यों होते हैं तथा बाहर निकाले जाने पर साथ चिपक क्यों जाते हैं? केशिका नली को द्रव तल के संपर्क में लाने पर केशिका नली में द्रव चढ़ता अथवा उतरता क्यों है? ये सभी प्रघटनाएँ द्रव के विशिष्ट गुण, जिसे **'पृष्ठ-तनाव'** कहते हैं, के कारण होती हैं। द्रव के एक पुंज में एक अणु सभी दिशाओं से समान आकर्षण बल अनुभव करता है तथा परिणामी आकर्षण बल शून्य होता है, परंतु सतह पर विद्यमान अणु अपने नीचे के अणुओं के कारण द्रव के अंदर की ओर आकर्षण बल अनुभव करता है (चित्र 5.15) क्योंकि इसके ऊपर अणु नहीं होते।



चित्र 5.15 : द्रव की सतह पर तथा द्रव के अंदर स्थित अणु पर आरोपित बल

द्रव अपनी सतह को न्यूनतम करने का प्रयास करता है, सतह के अणुओं पर नेट बल नीचे की ओर होता है और उनकी ऊर्जा पुंज में उपस्थित अणुओं की ऊर्जा से अधिक होती है क्योंकि पुंज के अणुओं पर नेट बल नहीं होता। इसलिए द्रवों की प्रवृति सतह पर कम अणु रखने की होती है। यदि पुंज में से अणु सतह पर लाकर सतह को बढ़ाया जाए तो आकर्षण बलों को पार करना होगा। इसके लिए ऊर्जा व्यय होती है। किसी द्रव की सतह में एकांक वृद्धि के लिए आवश्यक ऊर्जा को **'पृष्ठीय ऊर्जा'** कहते हैं। इसकी इकाई Jm^{-2} होती है। सतह पर खींची गई एक रेखा की एकांक लंबाई पर लगने वाले लंबवत बल को 'पृष्ठ-तनाव' कहते हैं। इसे ग्रीक शब्द γ (गामा) से प्रदर्शित करते हैं। इसकी इकाई kgs^{-2} तथा SI इकाई में Nm^{-1} होता है। किसी द्रव का निम्नतम ऊर्जास्तर तब होता है, जब उसका पृष्ठ क्षेत्रफल निम्नतम हो। इस स्थिति को गोलाकृति संतुष्ट करती है। यही कारण है कि वर्षा की बूँदें तथा मर्करी की बूँदें गोलाकार होती हैं तथा काँच के तीक्ष्ण किनारे को गरम करके चिकना बनाया जा सकता है। गरम किए जाने पर काँच पिघलता है तथा द्रव का किनारा गोल आकृति लेने का प्रयास करता है, जिससे किनारा चिकना बन जाता है। इसे 'काँच की अग्नि-पॉलिश' (Fire-polishing) कहते हैं।

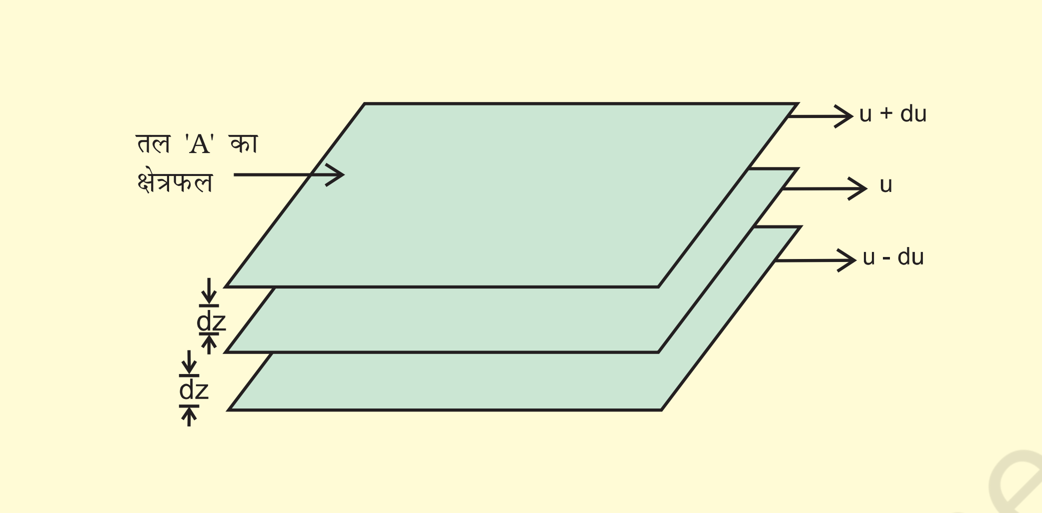
पृष्ठ-तनाव के कारण एक केशनलिका में द्रव चढ़ता या उतरता है। द्रव वस्तुओं को नम कर देता है, क्योंकि वह पतली परत के रूप में वस्तु की सतह पर फैल जाता है। मृदा के नम कण पास-पास होते हैं, क्योंकि जल की पतली परत का पृष्ठ-तनाव कम हो जाता है। यह पृष्ठ तनाव ही है जो द्रव की सतह को तनन का गुण देता है। गुरुत्व-प्रभाव के कारण पृथ्वी पर छोटी-छोटी बूँदें आंशिक चपटी हो जाती हैं, परंतु गुरुत्वविहीन वातावरण में बूँदें पूर्ण गोलाकार होती हैं।

पृष्ठ-तनाव का परिमाण द्रव के अणुओं के मध्य आकर्षण बलों पर निर्भर करता है। जब आकर्षण-बल अधिक होता है, तब पृष्ठ-तनाव अधिक होता है। ताप बढ़ाने पर अणुओं की गतिज-ऊर्जा बढ़ जाती है तथा अंतर अणुक क्रिया की प्रभाविता कम हो जाती है। अत: ताप बढ़ाने पर पृष्ठ-तनाव कम हो जाता है।

5.11.3 श्यानता

यह द्रवों का अभिलाक्षणिक गुण है। द्रव के प्रवाह की अवस्था में जब तरल की परतें एक-दूसरे के ऊपर गुजरती हैं, तब उनके मध्य उत्पन्न घर्षण बल के माप को 'श्यानता' कहते हैं। घर्षण अणुओं के मध्य प्रबल अंतरा आण्विक बलों के कारण होता है जो परतों को एक साथ बांधे रखते हैं और उनके एक–दूसरे पर संचलन का प्रतिरोध करते हैं।

जब द्रव का प्रवाह किसी स्थिर सतह पर होता है, तब उस (द्रव) की वह परत, जो सतह के संपर्क में होती है, स्थायी हो जाती है। जैसे-जैसे स्थायी परत से ऊपरी परतों की दूरी बढ़ती जाती है, वैसे-वैसे परत का वेग बढ़ता जाता है। अत: इस प्रकार का प्रवाह, जिसमें एक परत से दूसरी परत का वेग क्रमश: बढ़ता चला जाता है, 'स्तरीय प्रवाह' कहलाती है। यदि हम प्रवाहित द्रव में किसी भी परत को चुनें (चित्र 5.16) तो उससे ऊपरी परत इसका वेग बढ़ाती है, जबकि निचली परत वेग को कम करती है।



चित्र 5.16 : स्तरीय प्रवाह में वेग का श्रेणीकरण

यदि दूरी dz पर परत का वेग du परिवर्तित होता है, तो वेग प्रवणता को $\frac{du}{dz}$ से प्रदर्शित किया जाता है। परतों के प्रवाह को बनाए रखने के लिए एक बल की आवश्यकता होती है। यह बल संपर्कयुक्त परतों के क्षेत्रफल तथा वेग-प्रवणता के समानुपाती होता है।

अत: $F \propto A$ (A संपर्क का क्षेत्रफल है)

$$F \propto \frac{du}{dz}$$

(यहाँ $\frac{du}{dz}$ वेग-प्रवणता है, अर्थात् दूरी के साथ वेग में परिवर्तन है।)

$$F \propto A.\frac{du}{dz} \Rightarrow F = \eta A \frac{du}{dz}$$

यहाँ η एक समानुपातिक स्थिरांक है, जिसे **'श्यानता गुणांक'** कहते हैं। श्यानता गुणांक वह बल है, जब वेग-प्रवणता तथा संपर्क का क्षेत्रफल इकाई हो। इस प्रकार η विस्कासिता की माप है। विस्कासिता गुणांक की SI इकाई 1 न्यूटन सेकंड प्रति वर्गमीटर, (Nsm^{-2}), अर्थात् पास्कल सेकंड $Pas = 1kg\,m^{-1}\,s^{-1}$ है। cgs पद्धति में श्यानता गुणांक की इकाई पॉइज (महान वैज्ञानिक जीन लूइस पाइज्जले के नाम पर) है।

$$1 \text{ poise} = 1 \text{ g cm}^{-1}\text{s}^{-1} = 10^{-1}\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$$

श्यानता अधिक होने पर द्रव का प्रवाह बहुत धीरे होता है। हाइड्रोजन बंध तथा वांडरवाल्स बल के कारण विस्कासिता बढ़ जाती है। काँच एक अति चिपचिपा द्रव है। यह इतना श्यान होता है कि इसके अधिकांश गुण ठोसों से मिलते हैं।

ताप बढ़ाने पर श्यानता का गुण कम होता जाता है, क्योंकि अधिक ताप पर अणुओं की गतिज ऊर्जा अधिक होती है, जिससे अंतराणुक बलों को पराभूत कर एक-दूसरे पर फिसलती है।

© NCERT not to be republished

सारांश

द्रव्य के कणों के मध्य अंतराणुक बल होते हैं। ये बल दो विपरीत आवेशित आयनों के मध्य उत्पन्न होने वाले स्थिर वैद्युत बलों से भिन्न होते हैं। साथ ही ये उन बलों को भी समाहित नहीं करते हैं, जो सहसंयोजक बंध में दो परमाणुओं को थामे रखता है। उष्मीय ऊर्जा तथा अंतराणुक अन्योन्य क्रिया के मध्य प्रतिंद्वद्विता द्रव्य की अवस्था को निर्धारित करती है। द्रव्य के स्थूल गुण (जैसे– गैसों का व्यवहार, द्रवों तथा ठोसों के गुण और उनकी अवस्था में परिवर्तन, अवयवी कणों तथा उनके मध्य अन्योन्य क्रिया पर निर्भर करते हैं। पदार्थ के रासायनिक गुण उसकी अवस्था के परिवर्तन से प्रभावित नहीं होते हैं, परंतु उनकी क्रियाशीलता भौतिक अवस्था पर निर्भर करती है।

गैस के अणुओं के मध्य आकर्षण-बल अति न्यून होते हैं तथा उनकी रासायनिक प्रकृति पर लगभग निर्भर नहीं करते हैं। कुछ प्रेक्षणीय गुण (जैसे– दाब, आयतन, ताप तथा द्रव्यमान) की अंतनिर्भरता ने गैसों के प्रायोगिक अध्ययनों के उपरांत विभिन्न गैस नियम दिए। बॉयल के नियमानुसार समतापी परिस्थितियों में एक निश्चित संहति वाली गैस का दाब उसके आयतन के व्युत्क्रमानुपाती होता है। चार्ल्स का नियम समदाबी परिस्थितियों में आयतन तथा परम ताप के मध्य संबंध को दर्शाता है। इसके अनुसार, किसी निश्चित संहति वाली गैस का आयतन उसके परम ताप के समानुपाती होता है। यदि गैस की प्रारंभिक अवस्था p_1, V_1 तथा T_1 से प्रदर्शित की जाए तथा परिवर्तन को p_2, V_2 और T_2 से दर्शाया जाए, तो इन दो अवस्थाओं के मध्य संबंधों को संयुक्त गैस नियम द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं, जो $\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$ है। इनमें से यदि पाँच अन्य चर ज्ञात हों, तो छठवाँ चर ज्ञात किया जा सकता है। आवोगाद्रो के अनुसार, ताप एवं दाब की समान परिस्थितियों में गैसों के समान आयतन में अणुओं की संख्या भी समान होती है। डाल्टन के आंशिक दाब के नियमानुसार, अक्रियाशील गैसों के मिश्रण का कुल दाब उनके आंशिक दाब के योग के बराबर होता है, अर्थात् ताप, दाब, आयतन तथा मोलों की संख्या के मध्य अंतर्संबंध गैस की अवस्था को निर्धारित करता है। इसे 'गैस की अवस्था समीकरण' कहते हैं। आदर्श गैस के लिए अवस्था समीकरण $pV = nRT$ होती है, जहाँ R गैस स्थिरांक है। दाब, आयतन तथा ताप की चुनी गई इकाई पर इसका मान निर्भर करता है।

उच्च दाब तथा कम ताप पर गैसों के अणुओं के मध्य अंतराणुक-बल प्रबल हो जाते हैं, क्योंकि ये अणु पास-पास आ जाते हैं। ताप एवं दाब की उपयुक्त परिस्थितियों में गैस को द्रवीकृत किया जा सकता है। द्रव को कम आयतन क्षेत्र में गैस की संपीडन अवस्था माना जा सकता है। प्रबल अंतराणुक आकर्षण-बलों के कारण द्रव के कुछ गुण पृष्ठ-तनाव, श्यानता आदि हैं।

अभ्यास

5.1 30° से. तथा 1 bar दाब पर वायु के 500 dm^3 आयतन को 200 dm^3 तक संपीडित करने के लिए कितने न्यूनतम दाब की आवश्यकता होगी?

5.2 35° से. ताप तथा 1.2 bar दाब पर 120 mL धारिता वाले पात्र में गैस की निश्चित मात्रा भरी है। यदि 35° से. पर गैस को 180 mL धारिता वाले फ्लास्क में स्थानांतरित किया जाता है, तो गैस का दाब क्या होगा?

5.3 अवस्था-समीकरण का उपयोग करते हुए स्पष्ट कीजिए कि दिए गए ताप पर गैस का घनत्व गैस के दाब के समानुपाती होता है।

5.4 0°C पर तथा 2 bar दाब पर किसी गैस के ऑक्साइड का घनत्व 5 bar दाब पर डाइनाइट्रोजन के घनत्व के समान है, तो ऑक्साइड का अणु-भार क्या है?

5.5 27° से. पर एक ग्राम आदर्श गैस का दाब 2 bar है। जब समान ताप एवं दाब पर इसमें दो ग्राम आदर्श गैस मिलाई जाती है, तो दाब 3 bar हो जाता है। इन गैसों के अणु-भार में संबंध स्थापित कीजिए।

5.6 नाली साफ करने वाले ड्रेनेक्स में सूक्ष्म मात्रा में ऐलुमिनियम होता है। यह कास्टिक सोडा से क्रिया पर डाइहाइड्रोजन गैस देता है। यदि 1 bar तथा 20°C ताप पर 0.15 ग्राम ऐलुमिनियम अभिक्रिया करेगा, तो निर्गमित डाइहाइड्रोजन का आयतन क्या होगा?

© NCERT not to be republished

5.7 यदि 27°C. पर 9 dm^3 धारितावाले फ्लास्क में 3.2 ग्राम मेथेन तथा 4.4 ग्राम कार्बन डाइऑक्साइड का मिश्रण हो, तो इसका दाब क्या होगा?

5.8 27°C ताप पर जब 1 लिटर के फ्लास्क में 0.7 bar पर 2.0 लिटर डाइऑक्सीजन तथा 0.8 bar पर 0.5 L डाइहाइड्रोजन को भरा जाता है, तो गैसीय मिश्रण का दाब क्या होगा?

5.9 यदि 27°C ताप तथा 2 bar दाब पर एक गैस का घनत्व 5.46 g dm^3 है, तो STP पर इसका घनत्व क्या होगा?

5.10 यदि 546°C तथा 0.1 bar दाब पर 34.05 mL फॉस्फोरस वाष्प का भार 0.0625 g है, तो फॉस्फोरस का मोलर द्रव्यमान क्या होगा?

5.11 एक विद्यार्थी 27°C पर गोल पेंदे के फ्लास्क में अभिक्रिया-मिश्रण डालना भूल गया तथा उस फ्लास्क को ज्वाला पर रख दिया। कुछ समय पश्चात् उसे अपनी भूल का अहसास हुआ। उसने उत्तापमापी की सहायता से फ्लास्क का ताप 477°C पाया। आप बताइए कि वायु का कितना भाग फ्लास्क से बाहर निकला।

5.12 3.32 bar पर 5 dm^3 आयतन घेरनेवाली 4.0 mol गैस के ताप की गणना कीजिए।
($R = 0.83$ bar dm^3 mol^{-1})

5.13 1.4 g डाइनाइट्रोजन गैस में उपस्थित कुल इलेक्ट्रॉनों की संख्या की गणना कीजिए।

5.14 यदि एक सेकंड में 10^{10} गेहूँ के दाने वितरित किए जाएँ, तो आवोग्रादों-संख्या के बराबर दाने वितरित करने में कितना समय लगेगा?

5.15 27°C ताप पर 1 dm^3 आयतनवाले फ्लास्क में 8 ग्राम डाइऑक्सीजन तथा 4 ग्राम डाइहाइड्रोजन के मिश्रण का कुल दाब कितना होगा?

5.16 गुब्बारे के भार तथा विस्थापित वायु के भार के अंतर को 'पेलोड' कहते हैं। यदि 27°C पर 10m त्रिज्यावाले गुब्बारे में 1.66 bar पर 100 kg हीलियम भरी जाए, तो पेलोड की गणना कीजिए। (वायु का घनत्व = 1.2 gm m^{-3} तथा $R = 0.083$ bar dm^3 mol^{-1})

5.17 31.1 C तथा 1 bar दाब पर 8.8 ग्राम CO_2 द्वारा घेरे गए आयतन की गणना कीजिए।
$R = 0.083$ bar L mol^{-1}

5.18 समान दाब पर किसी गैस के 2.9 g द्रव्यमान का 95°C तथा 0.184 g डाइहाइड्रोजन का 17°C पर आयतन समान है। बताइए कि गैसें का मोलर द्रव्यमान क्या होगा?

5.19 एक bar दाब पर डाइहाइड्रोजन तथा डाइऑक्सीजन के मिश्रण में 20% डाइहाइड्रोजन (भार से) रखा जाता है, तो डाइहाइड्रोजन का आंशिक दाब क्या होगा?

5.20 pV^2T^2/n राशि के लिए SI इकाई क्या होगी?

5.21 चार्ल्स के नियम के आधार पर समझाइए कि न्यूनतम संभव ताप −273°C होता है।

5.22 कार्बन डाइऑक्साइड तथा मेथेन का क्रांतिक ताप क्रमशः 31.1°C एवं −81.9°C है। इनमें से किसमें प्रबल अंतर आण्विक बल है तथा क्यों?

5.23 वॉन्डरवाल्स प्राचल की भौतिक सार्थकता को समझाइए।

© NCERT not to be republished

11084CH06

एकक 6

ऊष्मागतिकी
THERMODYNAMICS

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- निकाय एवं परिवेश पदों को समझा सकेंगे;
- बंद, खुला एवं वियुक्त निकाय में अंतर कर सकेंगे;
- आंतरिक ऊर्जा, कार्य एवं ऊष्मा को समझा सकेंगे;
- ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को व्यक्त कर सकेंगे एवं इसका गणितीय रूप लिख सकेंगे;
- रासायनिक निकायों में ऊर्जा-परिवर्तन को कार्य एवं ऊष्मा के योगदान के रूप में परिकलित कर सकेंगे;
- अवस्था-फलन U, H को समझ सकेंगे;
- ΔU एवं ΔH में संबंध स्थापित कर सकेंगे;
- ΔU एवं ΔH का प्रायोगिक मापन कर सकेंगे;
- ΔH के लिए मानक अवस्था को परिभाषित कर सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना कर सकेंगे।
- हेस के स्थिर-ऊष्मा संकलन नियम को व्यक्त और अनुप्रयोग कर सकेंगे;
- विस्तीर्ण एवं गहन गुणों में अंतर कर सकेंगे;
- स्वत: तथा अस्वत: प्रवर्तित प्रक्रमों को परिभाषित कर सकेंगे;
- एन्ट्रापी को ऊष्मागतिकी अवस्था-फलन के रूप में परिभाषित और इसका अनुप्रयोग कर सकेंगे;
- मुक्त-ऊर्जा परिवर्तन (ΔG) को समझ सकेंगे;
- स्वत:प्रवर्तिता और ΔG तथा ΔG और साम्य स्थिरांक में संबंध स्थापित कर सकेंगे।

"यह सार्वत्रिक अंतर्वस्तु का केवल भौतिक सिद्धांत है, जिसके लिए मैं संतुष्ट हूँ कि इसके मौलिक सिद्धांतों को उनकी उपयुक्तता के प्राधार में कभी नकारा नहीं जा सकता है।"

अल्बर्ट आइन्स्टीन

जब ईंधन जैसे मेथेन गैस, रसोई गैस या कोयला हवा में जलते हैं, तो रासायनिक अभिक्रिया के दौरान अणुओं में संग्रहीत रासायनिक ऊर्जा ऊष्मा के रूप में निर्मुक्त होती है। जब एक इंजन में ईंधन जलता है, तब रासायनिक ऊर्जा यांत्रिक कार्य करने में प्रयुक्त हो सकती है या गैल्वनी सेल (शुष्क सेल) विद्युत् ऊर्जा प्रदान करती है। इस प्रकार ऊर्जा के विभिन्न रूप विशेष परिस्थितयों में एक-दूसरे से परस्पर संबंधित होते हैं एवं एक रूप से दूसरे रूप में बदले जा सकते हैं। इन ऊर्जा-रूपांतरणों का अध्ययन ही ऊष्मागतिकी की विषय-वस्तु है। ऊष्मागतिकी के नियम स्थूल निकायों, जिनमें बहुत-से अणु होते हैं, से संबंधित होते हैं, न कि सूक्ष्म निकायों से, जिनमें बहुत कम अणु होते हैं। ऊष्मागतिकी इस बात से संबंधित नहीं है कि ये परिवर्तन कैसे एवं किस दर से कार्यान्वित होते हैं। यह परिवर्तनकारी निकाय की प्रारंभिक एवं अन्तिम अवस्था से संबंधित हैं। ऊष्मागतिकी के नियम तभी लागू होते हैं, जब निकाय साम्यावस्था में होता है या एक साम्यावस्था से दूसरी साम्यावस्था में जाता है। किसी निकाय के स्थूल गुण (जैसे– दाब एवं ताप) साम्यावस्था में समय के साथ परिवर्तित नहीं होते हैं। इस एकक में हम ऊष्मागतिकी के माध्यम से कुछ महत्वपूर्ण प्रश्नों के उत्तर देने का प्रयास करेंगे। जैसे–

एक रासायनिक अभिक्रिया/प्रक्रम में हम ऊर्जा-परिवर्तन कैसे निर्धारित करते हैं ? यह परिवर्तन होगा अथवा नहीं? एक रासायनिक अभिक्रिया/प्रक्रम कैसे प्रेरित होता है? रासायनिक अभिक्रिया किस सीमा तक चलती है?

© NCERT not to be republished

6.1 ऊष्मागतिकी के तकनीकी शब्द

हमारी उत्सुकता रासायनिक अभिक्रियाओं एवं उनमें होनेवाले ऊर्जा-परिवर्तनों को जानने की होती है इसके लिए हमें उष्मागतिकी में प्रयुक्त होने वाले कुछ तकनीकी शब्दों को जानना होगा इनका वर्णन नीचे दिया गया है–

6.1.1 निकाय एवं परिवेश

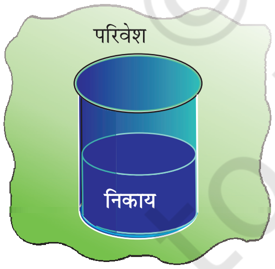
ऊष्मागतिकी में निकाय का अर्थ ब्रह्मांड के उस भाग से है, जिसपर प्रेक्षण किए जाते हैं तथा इसका शेष भाग 'परिवेश' कहलाता है। परिवेश में निकाय को छोड़कर सब कुछ सम्मिलित है। निकाय एवं परिवेश– दोनों मिलकर ब्रह्मांड बनता है।

निकाय + परिवेश = ब्रह्मांड

निकाय से अतिरिक्त संपूर्ण ब्रह्मांड निकाय में होनेवाले परिवर्तनों से प्रभावित नहीं होता है। इसीलिए प्रायोगिक कार्यों के लिए ब्रह्मांड का वही भाग, जो निकाय से अंतर्क्रिया करता है, परिवेश के रूप में लिया जाता है।

सामान्यत: समष्टि का वह क्षेत्र, जो निकाय के आसपास होता है, परिवेश के अंतर्गत लिया जाता है।

उदाहरण के लिए– यदि हम एक बीकर में उपस्थित दो पदार्थों A एवं B की अभिक्रिया का अध्ययन कर रहे हों, तो बीकर (जिसमें अभिक्रिया-मिश्रण है) निकाय* होगा एवं कमरा (जिसमें बीकर है) परिवेश का कार्य करेगा (चित्र 6.1)।



चित्र 6.1 : परिवेश एवं निकाय

ध्यान रहे कि निकाय भौतिक सीमाओं (जैसे–बीकर या परखनली) से परिभाषित किया जा सकता है या समष्टि में एक निश्चित आयतन के कार्तीय निर्देशांकों (Cartesian coordinates) के समुच्चय (set) से परिभाषित किया जा सकता है। यह आवश्यक है कि निकाय को वास्तविक या काल्पनिक दीवार या सीमा के द्वारा परिवेश से पृथक् सोचा जाए। वह दीवार, जो निकाय एवं परिवेश को पृथक् करती है, 'परिसीमा' (Boundary) कहलाती है। परिसीमा द्वारा हम निकाय के अंदर और बाहर द्रव्य तथा ऊर्जा के संचरण को नियंत्रित एवं प्रेक्षित कर सकते हैं।

6.1.2 निकाय के प्रकार

अब हम द्रव्य एवं ऊर्जा के संचरण के आधार पर निकाय को वर्गीकृत करते हैं–

1. खुला निकाय (Open System)

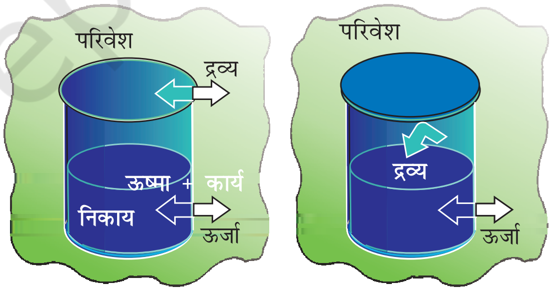
एक खुले निकाय में ऊर्जा एवं द्रव्य–दोनों का निकाय एवं परिवेश के मध्य विनिमय (Exchange) हो सकता है। उदाहरणार्थ–अभिकारक एक खुले बीकर में लिये जाएँ।

2. बंद निकाय (Closed system)

बंद निकाय में निकाय एवं परिवेश के मध्य द्रव्य का विनिमय संभव नहीं है, परंतु ऊर्जा का विनिमय हो सकता है। जैसे– अभिकारक बंद बीकर में लिये जाएँ।

3. विलगित निकाय (Isolated system)

एक विलगित निकाय में निकाय एवं परिवेश के मध्य द्रव्य एवं ऊर्जा– दोनों का ही विनिमय संभव नहीं होता है। उदाहरणार्थ– अभिकारक एक थर्मस फ्लास्क में लिये जाएँ। चित्र 6.2 में विभिन्न प्रकार के निकाय दर्शाए गए हैं।



(क) खुला निकाय (ख) बंद निकाय

(ग) विलगित निकाय

चित्र 6.2 : खुला, बंद एवं विलगित निकाय

* यदि हम केवल अभिक्रिया मिश्रण को निकाय मानें, तो बीकर की दीवार परिवेश का कार्य करेगी।

© NCERT not to be republished

6.1.3 निकाय की अवस्था

किसी भी ऊष्मागतिकी निकाय का वर्णन कुछ गुणों, जैसे– दाब (*p*), आयतन (*V*), ताप (*T*) एवं निकाय के संघटन (Composition) को निर्दिष्ट (Specify) करके किया जाता है। हमें निकाय को वर्णित करने के लिए इन गुणों को परिवर्तन से पूर्व एवं पश्चात् निर्दिष्ट करना पड़ता है। आपने भौतिक शास्त्र में पढ़ा होगा कि यांत्रिकी में किसी निकाय की क्षणिक अवस्था की व्याख्या निकाय के सभी द्रव्य-बिंदुओं के उस क्षण पर स्थिति एवं वेग के आधार पर की जाती है। ऊष्मागतिकी में अवस्था का एक अलग एवं सरल रूप प्रस्तावित किया गया है। इससे प्रत्येक कण की गति के विस्तृत ज्ञान की आवश्यकता नहीं है, क्योंकि यहाँ हम निकाय के औसत मापन योग्य गुणों का प्रयोग करते हैं हम निकाय की अवस्था को **'अवस्था-फलनों'** या **'अवस्था-चरों'** के द्वारा व्यक्त करते हैं।

ऊष्मागतिकीय में निकाय की अवस्था का वर्णन उसके मापनयोग्य अथवा स्थूल गुणों के द्वारा किया जाता है। हम एक गैस की अवस्था का उसके दाब (*p*), आयतन (*V*), ताप (*T*), मात्रा (*n*) आदि से वर्णन कर सकते हैं। *p*, *V*, *T* को अवस्था चर अथवा फलन कहते हैं, क्योंकि इनका मान निकाय की अवस्था पर निर्भर करता है, न कि इसको प्राप्त करने के तरीके पर। किसी निकाय की अवस्था को पूर्ण रूप से परिभाषित करने के लिए निकाय के सभी गुणों का वर्णन करने की आवश्यकता नहीं होती, क्योंकि कुछ गुण ही स्वतंत्र रूप में परिवर्तित हो सकते हैं। इन गुणों की संख्या निकाय की प्रकृति पर निर्भर करती है। एक बार कम से कम संख्या में इन स्थूल गुणों को तय कर दिया जाए, तो बाकी सारे गुणों का मान स्वत: निश्चित हो जाता है।

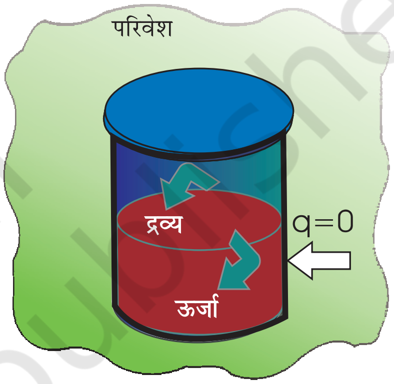
6.1.4 आंतरिक ऊर्जा : एक अवस्था-फलन

जब हम उन रासायनिक निकायों की चर्चा करते हैं, जिनमें ऊर्जा का निकास या प्रवेश होता है, तब हमें एक ऐसे गुण की आवश्यकता होती है, जो निकाय की ऊर्जा का प्रतिनिधित्व करता हो। यह ऊर्जा रासायनिक, वैद्युत या यांत्रिक ऊर्जा हो सकती है। इन सबका योग ही निकाय की ऊर्जा होती है। ऊष्मागतिकी में इसे आंतरिक ऊर्जा *U* कहते हैं। यह परिवर्तित होती है, जबकि

- ऊष्मा का निकाय में प्रवेश या निकास होता हो,
- निकाय पर या निकाय द्वारा कार्य किया गया हो,
- निकाय में द्रव्य का प्रवेश या निकास होता हो।

(क) कार्य

सबसे पहले हम कार्य करने पर निकाय की आंतरिक ऊर्जा में होने वाले परिवर्तन की जाँच करेंगे। हम एक ऐसा निकाय लेते हैं, जिसमें एक थर्मस फ्लास्क या ऊष्मारोधी बीकर में जल की कुछ मात्रा है। इसमें निकाय एवं परिवेश के मध्य ऊष्मा का प्रवाह नहीं है, ऐसे निकाय को हम **रुद्धोष्म (Adiabatic) निकाय कहते हैं। ऐसे निकाय में अवस्था-परिवर्तन को रुद्धोष्म प्रक्रम कहते हैं।** इसमें निकाय एवं परिवेश के मध्य कोई ऊष्मा-विनिमय नहीं होती। यहाँ पर निकाय एवं परिवेश को पृथक् करनेवाली दीवार 'रुद्धोष्म दीवार' कहलाती है (चित्र 6.3)।



चित्र 6.3: एक रुद्धोष्म निकाय, जिसमें परिसीमा से ऊष्मा-विनिमय संभव नहीं है।

अब हम निकाय पर कुछ कार्य करके इसकी आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन करते हैं। माना कि निकाय की प्रारंभिक अवस्था A है एवं इसका ताप T_A तथा आंतरिक ऊर्जा U_A है। निकाय की अवस्था को दो प्रकार से परिवर्तित कर सकते हैं–

प्रथम प्रकार–माना कि छोटे पैडल से जल को मथकर हम 1kJ कार्य करते हैं, जिससे निकाय की नई अवस्था माना B एवं उसका ताप T_B हो जाता है। यह देखा गया कि $T_B > T_A$ अत: ताप में परिवर्तन $\Delta T = T_B - T_A$ । माना अवस्था B में आंतरिक ऊर्जा U_B है, तो आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन, $\Delta U = U_B - U_A$

द्वितीय प्रकार–अब हम जल में एक निमज्जन छड़ (Immersion Rod) डालकर उतना ही वैद्युत कार्य (1kJ) करते हैं एवं निकाय में ताप-परिवर्तन नोट करते हैं। हम देखते हैं कि ताप-परितर्वन पूर्व के समान $T_B - T_A$ ही रहता है।

यथार्थ में उपरोक्त प्रयोग जे.पी. जूल द्वारा सन् 1845 के आसपास किया गया था। उन्होंने पाया कि निकाय पर किया गया निश्चित कार्य निकाय की अवस्था में समान परिवर्तन लाता

© NCERT not to be republished

है, चाहे कार्य किसी भी प्रकार (प्रक्रम) द्वारा किया जाए, जैसा यहाँ पर ताप के परिवर्तन द्वारा देखा गया है।

अत: यह उपयुक्त दिखता है कि एक ऐसी राशि, आंतरिक ऊर्जा U, को परिभाषित किया जाए, जिसका मान निकाय की अवस्था का अभिलाक्षणिक हो, जहाँ रुद्धोष्म प्रक्रम में किया गया कार्य w_{ad} दो अवस्थाओं में U परिवर्तन के तुल्य, अर्थात् $\Delta U = U_2 - U_1 = w_{ad}$ है।

अत: निकाय की आंतरिक ऊर्जा एक अवस्था-फलन है।

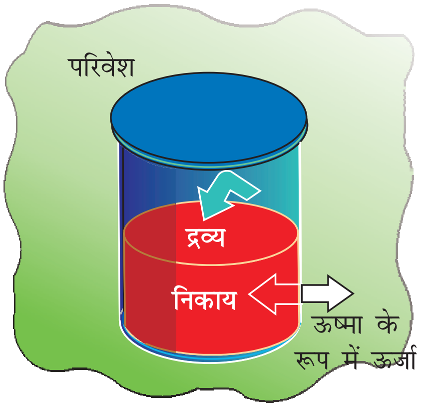
रासायनिक ऊष्मागतिकी में IUPAC परंपरा के अनुसार धनात्मक चिह्न* बताता है कि कार्य w_{ad} निकाय पर किया गया है तथा निकाय की आंतरिक ऊर्जा बढ़ जाती है। इसी प्रकार से यदि निकाय द्वारा कार्य किया जाए, तो w_{ad} ऋणात्मक होगा क्योंकि निकाय की आंतरिक ऊर्जा कम हो जाती है।

क्या आप किन्हीं अन्य परिचित अवस्था-फलनों के नाम बता सकते हैं? V, p एवं T कुछ अन्य परिचित अवस्था-फलन हैं। उदाहरण के लिए– यदि हम किसी निकाय के ताप में 25°C से 35°C तक परिवर्तन करें, तो ताप-परिवर्तन 35°C–25°C = +10°C होगा। चाहे हम सीधे ही 35°C तक जाएँ या निकाय को पहले कुछ अंशों (Degree) तक ठंडा करें और फिर निकाय को अंतिम ताप (35°C) तक ले जाएँ। इस प्रकार T एक अवस्था-फलन है। ताप में परिवर्तन पथ पर निर्भर नहीं करता है। एक तालाब में पानी का आयतन एक अवस्था-फलन है, क्योंकि इसके जल के आयतन में परिवर्तन इस बात पर निर्भर नहीं करता है कि तालाब कैसे भरा गया है– बारिश द्वारा, नलकूप द्वारा या दोनों द्वारा।

(ख) ऊष्मा

हम बिना कार्य किए भी परिवेश से ऊष्मा लेकर या परिवेश को ऊष्मा देकर एक निकाय की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन कर सकते हैं। यह ऊर्जा-विनिमय, जो तापांतर का परिणाम है, ऊष्मा q कहलाता है। अब हम समान तापांतर लाने के लिए [पूर्व में खंड 6.14 (क) में बताए अनुसार वही प्रारंभिक एवं अंतिम ताप] जो रूद्धोष्म दीवारों की अपेक्षा ऊष्मीय चालक दीवारों (चित्र 6.4) द्वारा ऊष्मा के चालन से होता है, पर विचार करेंगे।

माना कि ताँबे का एक पात्र (जिसकी दीवारें ऊष्मीय चालक हैं) में T_A ताप पर जल लिया गया है। इसे एक बड़े कुंड, जिसका ताप T_B है। में रखते हैं। निकाय (जल) द्वारा अवशोषित ऊष्मा q को ताप-परिवर्तन $T_B–T_A$ द्वारा



चित्र 6.4 : एक निकाय, जिसमें परिसीमा के आर-पार ऊष्मा का प्रवाह संभव है।

मापा जा सकता है। यहाँ पर भी आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन, $\Delta U = q$ है, जबकि स्थिर आयतन पर कोई कार्य नहीं किया गया है।

रासायनिक ऊष्मागतिकी में IUPAC परंपरा के अनुसार परिवेश से ऊष्मा का स्थानांतरण निकाय में होने पर q धनात्मक होता है और निकाय की ऊर्जा बढ़ती है एवं ऊष्मा के निकाय से परिवेश की ओर स्थानांतिरित होने पर q ऋणात्मक होता है परिणामत: निकाय की ऊर्जा कम हो जाती है।

(ग) सामान्य स्थिति

हम एक सामान्य स्थिति पर विचार करें, जबकि आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन दोनों ही प्रकारों (कार्य करके एवं ऊष्मा-स्थानांतरण) द्वारा हो। उस स्थिति में हम आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन को इस प्रकार लिख सकते हैं–

$$\Delta U = q + w \qquad (6.1)$$

एक विशिष्ट अवस्था-परिवर्तन में परिवर्तन के प्रकार के अनुसार q एवं w के मान भिन्न हो सकते हैं, परंतु $q + w = \Delta U$ केवल प्रारंभिक एवं अंतिम अवस्था पर निर्भर करेगा। यह परिवर्तन के प्रकार से स्वतंत्र है। यदि ऊष्मा या कार्य के रूप में ऊर्जा-परिवर्तन न हो (विलगित निकाय) अर्थात् यदि $w = 0$ एवं $q = 0$, तब $\Delta U = 0$ है।

समीकरण 6.1 अर्थात् $\Delta U = q + w$, ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय कथन है। प्रथम नियम के अनुसार, **"एक विलगित निकाय की ऊर्जा अपरिवर्तनीय होती है।"**

* पहले निकाय पर किए जाने वाले कार्य को ऋणात्मक चिन्ह और निकाय द्वारा किए जाने वाले कार्य को धनात्मक चिन्ह दिया गया था। भौतिकी की पुस्तकों में अब भी इसी परंम्परा का अनुसरण हो रहा है यद्यपि IUPAP ने भी नयी चिन्ह परंम्परा की सिफ़ारिश की है।

© NCERT not to be republished

ब्रह्मांड भी एक विलगित निकाय है अतः नियम को निम्न प्रकार से भी कहा जा सकता है–'ब्रह्मांड की ऊर्जा अपरिवर्तनीय है।' सामान्यतया इसे 'ऊर्जा के संरक्षण का सिद्धांत' कहते हैं, अर्थात् ऊर्जा न तो नष्ट की जा सकती है और न ही इसका सृजन किया जा सकता है।

नोट : एक ऊष्मागतिकीय गुण (जैसे–ऊर्जा) एवं एक यांत्रिक गुण (जैसे–आयतन) में अंतर होता है। हम किसी विशेष अवस्था में आयतन का तो निरपेक्ष (Absolute) मान निर्दिष्ट कर सकते हैं, परंतु आंतरिक ऊर्जा का निरपेक्ष मान निर्दिष्ट नहीं कर सकते हैं, यद्यपि आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन ΔU ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण 6.1

एक निकाय की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन बताइए, यदि–

(i) निकाय द्वारा परिवेश से ऊष्मा अवशोषित नहीं हो, परंतु निकाय पर (w) कार्य किया जाए। निकाय की दीवारें किस प्रकार की होंगी?

(ii) निकाय पर कोई कार्य नहीं किया जाए, परंतु ऊष्मा की मात्रा q निकाय से परिवेश को दे दी जाए। निकाय की दीवारें किस प्रकार की होंगी?

(iii) निकाय द्वारा w मात्रा का कार्य किया जाए एवं q मात्रा की ऊष्मा निकाय को दी जाए। यह किस प्रकार का निकाय होगा?

हल

(i) $\Delta U = w_{ad}$, दीवारें रुद्धोष्म होंगी।

(ii) $\Delta U = -q$, दीवारें ऊष्मीय सुचालक होंगी।

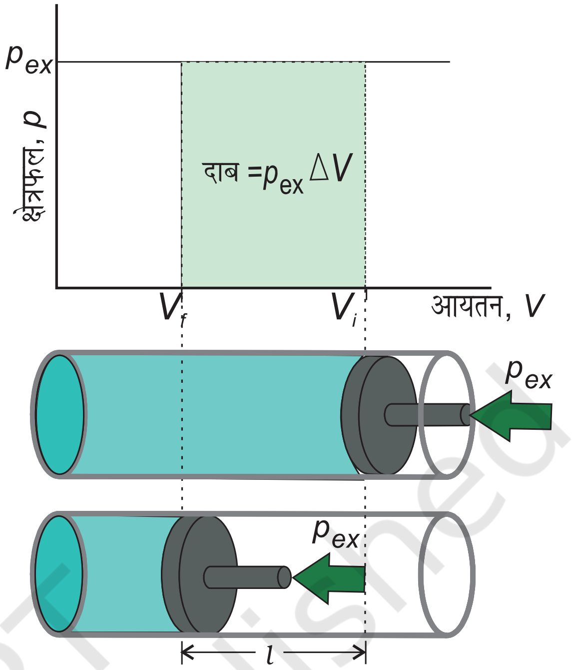
(iii) $\Delta U = q - w$ यह बंद निकाय है।

6.2 अनुप्रयोग

कई रासायनिक अभिक्रियाओं में गैसें उत्पन्न होती हैं, जो यांत्रिक कार्य करने या ऊष्मा उत्पन्न करने में सक्षम होती हैं। इन परिवर्तनों के परिमाण की गणना एवं इन्हें आंतरिक ऊर्जा-परिवर्तनों से संबद्ध करना महत्त्वपूर्ण है। देखें कि यह कैसे होता है।

6.2.1 कार्य

सर्वप्रथम एक निकाय द्वारा किए गए कार्य की प्रकृति पर हम प्रकाश डालते हैं। हम केवल यांत्रिक कार्य, अर्थात् दाब-आयतन कार्य पर विचार करेंगे।



चित्र 6.5 (क) सिलिंडर में स्थित आदर्श गैस पर एक पद में स्थिर बाह्य दाब P_{ex} द्वारा किया गया संकुचन कार्य छायादार क्षेत्र द्वारा दर्शाया गया है।

दाब-आयतन कार्य को समझने के लिए हम घर्षणरहित पिस्टनयुक्त सिलिंडर पर विचार करते हैं, जिसमें एक मोल आदर्श गैस भरी हुई है। गैस का कुल आयतन V_i एवं सिलिंडर में गैस का दाब p है। यदि बाह्य दाब p_{ex} है, जो p से अधिक हो, तो पिस्टन अंदर की ओर तब तक गति करेगा, जब तक आंतरिक दाब p_{ex} के बराबर हो जाए। माना कि यह परिवर्तन एक पद में होता है तथा अंतिम आयतन V_f है। माना कि इस संकुचन में पिस्टन l दूरी तय करता है एवं पिस्टन का अनुप्रस्थ क्षेत्रफल A है (चित्र 6.5 क)।

तब आयतन में परिवर्तन $= l \times A = \Delta V = (V_f - V_i)$

हम यह भी जानते हैं कि दाब $= \frac{\text{बल}}{\text{क्षेत्रफल}}$

अतः पिस्टन पर बल $= p_{ex} . A$

यदि पिस्टन चलाने से निकाय पर किया गया कार्य w हो, तो

$$w = \text{बल x विस्थापन} = p_{ex}.A.l$$

$$= p_{ex} . (-\Delta V) = -p_{ex}\Delta V = -p_{ex}(V_f - V_i) \quad (6.2)$$

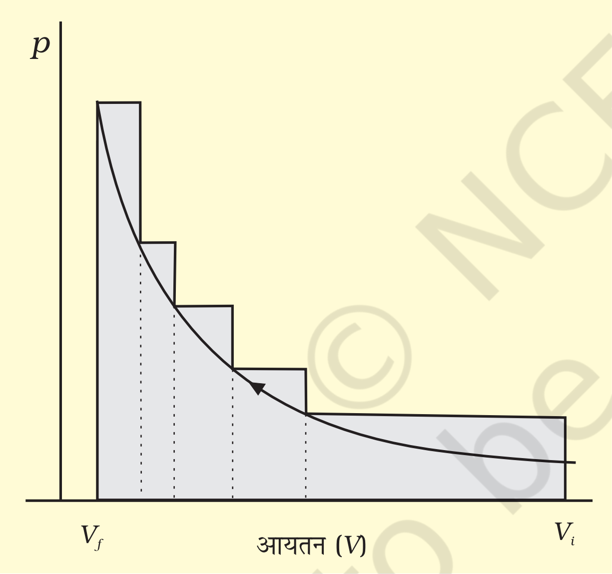
यहाँ ऋणात्मक चिह्न देना इसलिए आवश्यक है कि परिपाटी (Convention) के अनुसार संपीडन में निकाय पर

कार्य हो रहा है, जो धनात्मक होगा। यहाँ $(V_f - V_i)$ का मान ऋणात्मक होगा। जब ऋणात्मक से ऋणात्मक का गुणा होगा, तो w का मान धनात्मक हो जाएगा।

यदि संकुचन के प्रत्येक पद पर दाब स्थिर न हो एवं कई परिमित पदों में बदलता रहे, तो कुल कार्य समस्त पदों में हुए कार्यों का योग होगा एवं $-\sum p\Delta V$ के तुल्य होगा [चित्र 6.5(ख)]।

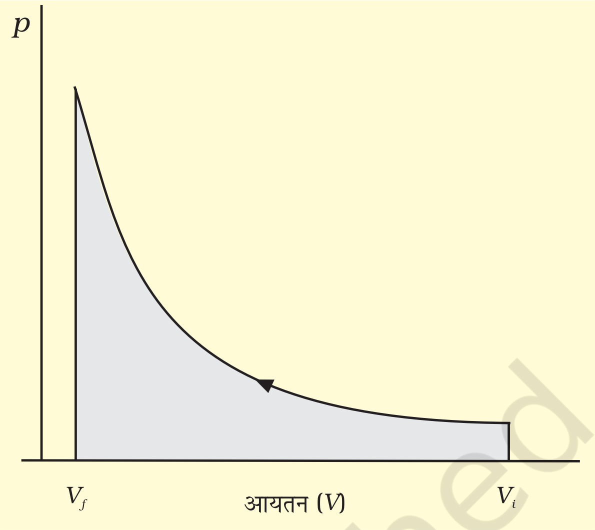
यदि दाब स्थिर न हो एवं इस प्रकार बदलता हो कि यह हमेशा ही गैस के दाब से अनंतसूक्ष्म अधिक हो, तब संकुचन के प्रत्येक पद में आयतन अनंतसूक्ष्म मात्रा dV घटेगा। इस स्थिति में गैस द्वारा किए गए कार्य की गणना हम निम्नलिखित संबंध से ज्ञात कर सकते हैं–

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ex}dV \qquad (6.3)$$



चित्र 6.5 (ख) छायादार क्षेत्र परिमित पदों में बदलते हुए अस्थिर दाब पर प्रारंभिक आयतन से अंतिम आयतन तक संकुचन में किया गया कार्य दर्शाता है।

संकुचन में p_{ex} प्रत्येक पद पर $(p_{in} + dp)$ के तुल्य होगा [चित्र 6.5–ग]। समान परिस्थितियों में प्रसरण में बाह्य दाब आंतरिक दाब से हमेशा कम होगा, अर्थात् $p_{ex} = p_{in} - dp$ व्यापक रूप में हम लिख सकते हैं कि $p_{ex} = (p_{in} \pm dp)$ ऐसे प्रक्रम 'उत्क्रमणीय प्रक्रम' कहलाते हैं।



चित्र 6.5 (ग) pV वक्र जब प्रारंभिक आयतन V_i से V_f तक पहुँचने के लिए उत्क्रमणीय परिस्थितियों में लगातार बदलते हुए अस्थिर दाब पर अनंत पदों में किया गया कार्य छायादार क्षेत्र से दर्शाया गया है।

एक प्रक्रम या परिवर्तन तभी 'उत्क्रमणीय प्रक्रम' कहलाता है, जब इसे किसी भी क्षण अनंतसूक्ष्म परिवर्तन के द्वारा उत्क्रमित (Reversed) किया जा सके। एक उत्क्रमणीय प्रक्रम कई साम्यावस्थाओं में अनंतसूक्ष्म गति से इस प्रकार आगे बढ़ता है कि निकाय एवं परिवेश हमेशा लगभग साम्यावस्था में रहते हैं। उत्क्रमणीय प्रक्रम के अतिरिक्त अन्य सारे प्रक्रमों को अनुत्क्रमणीय प्रक्रम कहते हैं।

रसायन शास्त्र में बहुत सी ऐसी समस्याएँ आती हैं, जिन्हें हल करने के लिए कार्य, पद और निकाय के आंतरिक दाब के पारस्परिक संबंध की आवश्यक्ता पड़ती है।

हम समीकरण 6.3 को निम्नलिखित प्रकार से लिखकर उत्क्रमणीय परिस्थितियों में कार्य को आंतरिक दाब से संबद्ध कर सकते हैं–

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex}dV = -\int_{V_i}^{V_f} (p_{in} \pm dp)dV = -\int_{V_i}^{V_f} p_{in}dV$$

(चूँकि $dp \times dV$ का मान नगण्य है)

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} p_{in}dV \qquad (6.4)$$

अब गैस के दाब p_{in} को आदर्श गैस समीकरण द्वारा इसके आयतन के पदों में व्यक्त किया जा सकता है। किसी

© NCERT not to be republished

आदर्श गैस के n मोल के लिए $(pV = RT)$

$$\Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

अतः एक स्थिर ताप (समतापीय प्रक्रम) पर

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= -2.303\ nRT \log \frac{V_f}{V_i} \qquad (6.5)$$

मुक्तप्रसरण : गैस का निर्वात में प्रसरण ($p_{ex} = 0$) मुक्त प्रसरण कहलाता है। आदर्श गैसों के मुक्त प्रसरण में कोई कार्य नहीं होता भले ही प्रक्रिया उत्क्रमणीय हो या अनुत्क्रमणीय, (समीकरण 6.2 एवं 6.3)।

अब हम समीकरण 6.1 को विभिन्न प्रक्रमों के अनुसार कई प्रकार से लिख सकते हैं–

$w = -p_{ex}\Delta V$ (समीकरण 6.2) को समीकरण 6.1 में स्थापित करने पर

$\Delta U = q - p_{ex}\Delta V$

यदि प्रक्रम स्थिर आयतन पर होता है ($\Delta V = 0$), तब $\Delta U = q_V$, q_V में पादांक v (Subscript v) दर्शाता है कि ऊष्मा स्थिर आयतन पर प्रदान की गई है।

आदर्श गैस का मुक्त एवं समतापीय प्रसरण

एक आदर्श गैस का मुक्त एवं समतापीय प्रसरण एक (T = स्थिरांक) में, $w = 0$ है, क्योंकि $p_{ex} = 0$ है। जूल ने प्रयोगों द्वारा निर्धारित किया कि $q = 0$ है, इसलिए $\Delta U = 0$ होगा।

समीकरण 6.1, ($\Delta U = q + w$), को समतापीय उत्क्रमणीय एवं अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों के लिए इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है–

1. समतापीय अनुत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए
   $q = -w = p_{ex}(V_f - V_i)$
2. समतापीय उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए
   $$q = -w = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 2.303\ nRT \log \frac{V_f}{V_i}$$
3. रुद्धोष्म प्रक्रम के लिए, $q = 0$
   $\Delta U = w_{ad}$

उदाहरण 6.2

10 atm दाब और 25°C ताप पर किसी आदर्श गैस के दो लिटर समतापीय रूप से निर्वात में तब तक प्रसरित होते हैं, जब तक इसका कुल आयतन 10 लिटर न हो जाए। इस प्रसरण में कितनी ऊष्मा अवशोषित होती है एवं कितना कार्य किया जाता है?

हल

हम जानते हैं कि $q = -w = p_{ex}(10 - 2) = 0(8) = 0$

कोई कार्य नहीं होता है एवं कोई ऊष्मा अवशोषित नहीं होती है।

उदाहरण 6.3

यदि इसी प्रसरण में स्थिर बाह्य दाब 1 atm हो, तो क्या होगा?

हल

हम जानते हैं कि $q = -w = p_{ex}(8) = 1 \times 8$

$= 8$ L atm

उदाहरण 6.4

यदि उदाहरण 6.2 में दिया प्रसरण उत्क्रमणीय रूप से हो तो क्या होगा?

हल

हम जानते हैं कि $q = -w = 2.303 \times nRT \log \frac{V_f}{V_i}$

$$= 2.303 \times 1 \times 0.8206 \times 298 \times \log \frac{10}{2}$$

$$= 2.303 \times 1 \times 0.8206 \times 298 \times \log 5$$

$$= 2.303 \times 0.8206 \times 298 \times 0.6990$$

$$= 393.66 \text{ L atm}$$

6.2.2 एन्थैल्पी Enthalpy (H)

(क) एक उपयोगी नया अवस्था-फलन

हम जानते हैं कि स्थिर आयतन पर अवशोषित ऊष्मा आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन के तुल्य, अर्थात् $\Delta U = q_V$ होती है, परंतु अधिकांश रासायनिक अभिक्रियाएं स्थिर आयतन पर न होकर फ्लास्क, परखनली आदि में स्थिर वायुमंडलीय दाब पर होती हैं। इन परिस्थितियों के लिए हमें एक नए अवस्था-फलन की आवश्यकता होगी।

हम समीकरण (6.1) को स्थिर दाब पर $\Delta U = q_p - p\Delta V$ के रूप में लिख सकते हैं, जहाँ q_p निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा एवं $-p\Delta V$ निकाय द्वारा किया गया प्रसरण-कार्य है।

प्रारंभिक अवस्था को पादांक 1 से एवं अंतिम अवस्था को 2 से दर्शाते हैं।

हम उपरोक्त समीकरण को इस प्रकार लिख सकते हैं–

$U_2 - U_1 = q_p - p(V_2 - V_1)$

पुनः व्यवस्थित करने पर

$$q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \qquad (6.6)$$

© NCERT not to be republished

अब हम एक और ऊष्मागतिकी फलन को परिभाषित कर सकते हैं, जिसे एन्थैल्पी (ग्रीक शब्द 'एन्थैल्पियन', जिसका अर्थ 'गरम करना' या 'अंतर्निहित ऊष्मा' होता है) कहते हैं।

$$H = U + pV \quad (6.7)$$

अतः समीकरण (6.6) हो जाती है:

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

यद्यपि q एक पथ आश्रित फलन है, तथापि q_p पथ से स्वतंत्र है। स्पष्टतः H एक अवस्था–फलन है ($H.U, p$ एवं V का फलन है। ये सभी अवस्था–फलन है)। इस प्रकार ΔH पथ स्वतंत्र राशि है।

स्थिर दाब पर परिमित परिवर्तनों के लिए समीकरण 6.7 को लिखा जा सकता है।

$\Delta H = \Delta U + \Delta pV$ क्योंकि p स्थिरांक है, अतः हम लिख सकते हैं–

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (6.8)$$

उल्लेखनीय है कि जब स्थिर दाब पर ऊष्मा अवशोषित होती है, तो यथार्थ में हम एन्थैल्पी में परिवर्तन माप रहे होते हैं।

याद रखें कि $\Delta H = q_p$ स्थिर दाब पर अवशोषित ऊष्मा है।

ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए ΔH ऋणात्मक होता है, जहाँ अभिक्रिया के दौरान ऊष्मा उत्सर्जित होती है एवं ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए ΔH धनात्मक होता है, जहाँ परिवेश से ऊष्मा का अवशोषण होता है।

स्थिर आयतन ($\Delta V = 0$) पर $\Delta U = q_V$, अतः समीकरण 6.8 हो जाती है। $\Delta H = \Delta U = q_V$

वे निकाय, जिनमें केवल ठोस या द्रव प्रावस्थाएँ होती हैं में ΔH एवं ΔU के मध्य अंतर सार्थक नहीं होता, क्योंकि ठोस एवं द्रवों में गरम करने पर आयतन में कोई विशेष परिवर्तन नहीं होता। यदि गैसीय अवस्था हो, तो इनमें अंतर सार्थक हो जाता है। हम एक ऐसी अभिक्रिया पर विचार करते हैं, जिसमें गैसें शामिल हैं। स्थिर दाब एवं ताप पर V_A गैसीय अभिक्रियकों का एवं V_B गैसीय उत्पादों का कुल आयतन हो तथा n_A गैसीय अभिक्रियकों एवं n_B गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या हो, तो आदर्श गैस समीकरण के अनुसार–

$$pV_A = n_ART$$

इस प्रकार $pV_B = n_BRT$

या
$$pV_B - pV_A = n_BRT - n_ART = (n_B - n_A)RT$$
$$p\,(V_B - V_A) = (n_B - n_A)\,RT$$
$$p\,\Delta V = \Delta n_gRT \quad (6.9)$$

यहाँ Δn_g गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या एवं गैसीय अभिक्रियकों के मोलों की संख्या का अंतर है।

समीकरण (6.9) से $p\Delta V$ का मान समीकरण (6.8) में रखने पर

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_gRT \quad (6.10)$$

समीकरण 6.10 का उपयोग ΔH से ΔU या ΔU से ΔH का मान ज्ञात करने में किया जाता है।

उदाहरण 6.5

जलवाष्प को आदर्श गैस मानने पर 100°C एवं 1 bar दाब पर एक मोल जल के वाष्पीकरण में परिवर्तन 41kJ mol^{-1} पाया गया। आंतरिक ऊर्जा–परिवर्तन की गणना कीजिए, जब 1 मोल जल को 1 bar दाब एवं 100°C पर वाष्पीकृत किया जाए।

हल

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ परिवर्तन के लिए

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_gRT$$

या $\Delta U = \Delta H - \Delta n_gRT$

मान रखने पर

$$\Delta U = 41.00 \text{ kJ mol}^{-1} - 1 \times 8.3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}$$

$$= 41.00 \text{ kJ mol}^{-1} - 3.096 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 37.904 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(ख) विस्तीर्ण एवं गहन गुण

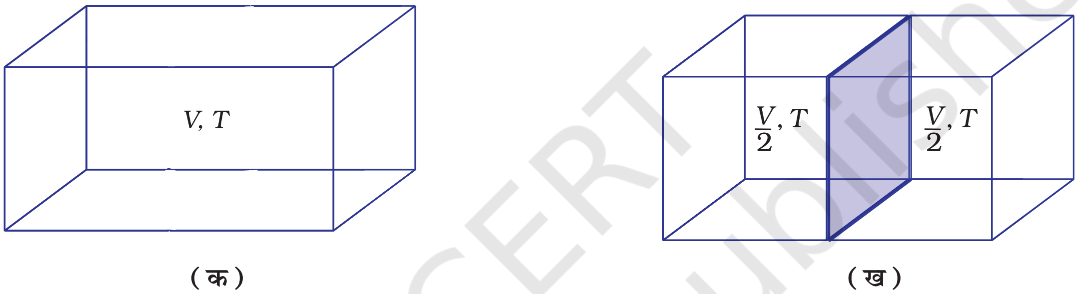
विस्तीर्ण एवं गहन गुणों में भेद किया गया है। विस्तीर्ण गुण वह गुण है, जिसका मान निकाय में उपस्थित द्रव्य की मात्रा/आमाप (साइज़) पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए–द्रव्यमान, आयतन, आंतरिक ऊर्जा, एन्थैल्पी, ऊष्माधारिता आदि विस्तीर्ण गुण हैं।

© NCERT not to be republished

वे गुण, जो निकाय में उपस्थित द्रव्य की मात्रा/आकार (साइज़) पर निर्भर नहीं करते हैं, **गहन गुण** कहलाते हैं। उदाहरण के लिए– ताप, घनत्व, दाब आदि गहन गुण हैं। मोलर गुण C_m किसी निकाय के एक मोल के गुण के मान के तुल्य होती है। यदि द्रव्य की मात्रा n हो, तो $\chi_m = \frac{\chi}{n}$, जो द्रव्य की मात्रा से स्वतंत्र है। अन्य उदाहरण मोलर आयतन V_m एवं मोलर ऊष्माधारिता C_m है। विस्तीर्ण एवं गहन गुणों में अंतर हम एक गैस को आयतन V के पात्र में T ताप पर लेकर कर सकते हैं (चित्र 6.6 क)।

यदि C ज्यादा है, तो ऊष्मा से तापीय वृद्धि अल्प होती है। जल की ऊष्माधारिता अधिक है, इसका अर्थ यह है कि इसका ताप बढ़ाने के लिए बहुत अधिक ऊर्जा चाहिए।

C पदार्थ की मात्रा के समानुपाती होती है। किसी पदार्थ की मोलर ऊष्माधारिता $Cm = \frac{C}{n}$ एक मोल की ऊष्माधारिता है। यह ऊष्मा की वह मात्रा है, जो एक मोल पदार्थ का ताप एक डिग्री सेल्सियस (या एक केल्विन) बढ़ाने के लिए आवश्यक होती है। विशिष्ट ऊष्मा, जिसे 'विशिष्ट ऊष्माधारिता' भी कहते हैं, वह ऊष्मा है, जो इकाई द्रव्यमान के किसी पदार्थ



चित्र 6.6 (क) आयतन V एवं ताप T पर एक गैस, (ख) विभाजक के द्वारा आयतन का आधा होना

अब यदि विभाजक के द्वारा आयतन आधा कर दिया जाए (चित्र 6.6–ख), जिससे अब आयतन $V/2$ हो जाता है, परंतु यह ताप समान ही रहता है। अत: स्पष्ट है कि आयतन विस्तीर्ण गुण है, जबकि ताप गहन गुण है।

(ग) ऊष्माधारिता

इस उपखंड में हम देखते हैं कि निकाय को अंतरित ऊष्मा कैसे मापी जाती है। यदि निकाय द्वारा ऊष्मा ग्रहण की जाए, तो यह ताप में वृद्धि के रूप में परिलक्षित होती है।

ताप में वृद्धि अंतरित ऊष्मा के समानुपाती होती है।

q = गुणांक x ΔT

गुणांक का मान निकाय के आकार, संघटन एवं प्रकृति पर निर्भर करता है। इसे हम इस प्रकार भी लिख सकते हैं, '$q = C\,\Delta T$

यहाँ गुणांक C को 'ऊष्माधारिता' कहते हैं।

इस प्रकार ऊष्माधारिता ज्ञात होने पर हम तापीय वृद्धि को नाप कर प्रदत्त ऊष्मा ज्ञात कर सकते हैं।

का ताप एक डिग्री सेल्सियस (या एक केल्विन) बढ़ाने के लिए आवश्यक होती है। किसी पदार्थ का ताप बढ़ाने के उद्देश्य से आवश्यक ऊष्मा q ज्ञात करने के लिए पदार्थ की विशिष्ट ऊष्मा C को हम द्रव्यमान m एवं ताप-परिवर्तन ΔT से गुणा करते हैं, अर्थात्

$$q = c \times m \times \Delta T = C\Delta T \qquad (6.11)$$

(घ) एक आदर्श गैस के लिए C_p एवं C_V में संबंध

ऊष्माधारिता को स्थिर आयतन पर C_V से एवं स्थिर दाब पर C_p से अंकित करते हैं। अब हम दोनों में संबंध ज्ञात करते हैं। q के लिए स्थिर आयतन पर समीकरण लिख सकते हैं–

$$q_V = C_V \Delta T = \Delta U$$

एवं स्थिर दाब पर $q_p = C_p \Delta T = \Delta H$

आदर्श गैस के लिए C_p एवं C_V के बीच अंतर इस प्रकार ज्ञात किया जा सकता है–

एक मोल आदर्श गैस के लिए $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

$= \Delta U + \Delta(RT)$

$= \Delta U + R\Delta T$

$$\therefore \ \Delta H = \Delta U + R\Delta T \qquad (6.12)$$

ΔH एवं ΔU के मान रखने पर

$$C_p\Delta T = C_V\Delta T + R\Delta T$$

$$C_p = C_V + R$$

$$C_p - C_V = R \qquad (6.13)$$

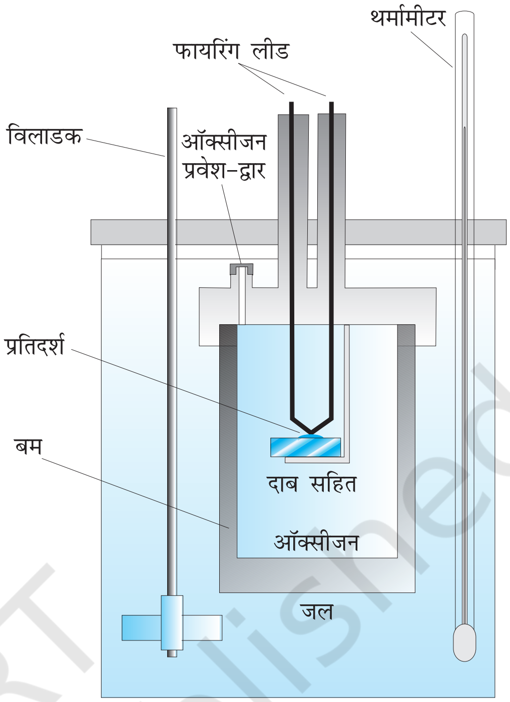
6.3 ΔU एवं ΔH का मापन : कैलोरीमिति

रासायनिक एवं भौतिक प्रक्रमों से संबंधित ऊर्जा, परिवर्तन को जिस प्रायोगिक तकनीक द्वारा ज्ञात करते हैं, उसे 'कैलोरीमीटर' (Calorimetry) कहते हैं। कैलोरीमिति में प्रक्रम एक पात्र में किया जाता है, जिसे 'कैलोरीमीटर' कहते हैं। कैलोरीमीटर एक द्रव के ज्ञात आयतन में डूबा रहता है। द्रव की ऊष्माधारिता एवं कैलोरीमीटर की ऊष्माधारिता ज्ञात होने पर ताप-परिवर्तन के आधार पर प्रक्रम में उत्पन्न ऊष्मा ज्ञात की जा सकती है। मापन दो स्थितियों में किए जाते हैं–

(i) स्थिर-आयतन पर, q_V (ii) स्थिर दाब पर, q_p

(क) ΔU का मापन

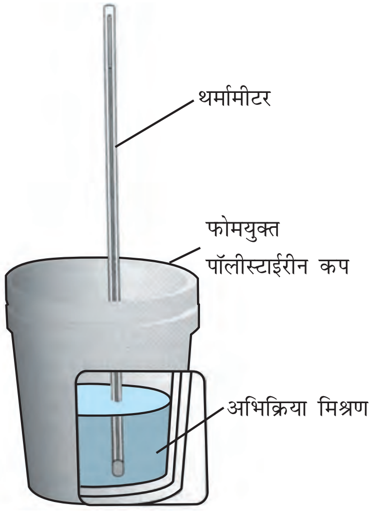
रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए स्थिर आयतन पर अवशोषित ऊष्मा का मापन बम कैलोरीमीटर (Bomb calorimeter) में किया जाता है (चित्र 6.7) यहाँ एक स्टील का पात्र (बम कैलोरीमीटर) जल में डुबोया जाता है। स्टील बम में ऑक्सीजन प्रवाहित कर ज्वलनशील प्रतिदर्श (Sample) को जलाया जाता है। अभिक्रिया में उत्पन्न ऊष्मा जल को अंतरित हो जाती है। उसके बाद जल का ताप ज्ञात कर लिया जाता है। चूँकि बम कैलोरीमीटर पूर्णतया बंद, है अतः इसके आयतन में कोई परिवर्तन नहीं होता। और कोई कार्य नहीं किया जाता है। यहाँ तक कि गैसों से संबंधित रासायनिक अभिक्रियाओं में भी कोई कार्य नहीं होता क्योंकि $\Delta V = 0$ होता है। समीकरण 6.11 की सहायता से कैलोरीमीटर की ऊष्माधारिता ज्ञात होने पर ताप-परिवर्तन को q_V में परिवर्तित कर लिया जाता है।



चित्र 6.7: बम कैलोरीमीटर

(ख) ΔH का मापन

स्थिर दाब (सामान्यतया वायुमंडलीय दाब) पर ऊष्मा-परिवर्तन चित्र 6.8 में दर्शाए गए कैलोरीमीटर द्वारा मापा जा सकता है। हम जानते हैं कि $\Delta H = q_p$ (स्थिर दाब पर)। अतः स्थिर दाब पर उत्सर्जित अथवा अवशोषित ऊष्मा q_p अभिक्रिया ऊष्मा अथवा अभिक्रिया एन्थैल्पी $\Delta_r H$ कहलाती है।



चित्र 6.8 : स्थिर दाब (वायुमंडलीय दाब) पर ऊष्मा-परिवर्तन मापने के लिए कैलोरीमीटर

© NCERT not to be republished

ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं में ऊष्मा निर्मुक्त होती है तथा निकाय से परिवेश में ऊष्मा का प्रवाह होता है। इसलिए q_p ऋणात्मक होगा तथा $\Delta_r H$ भी ऋणात्मक होगा। इसी तरह ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं में ऊष्मा अवशोषित होगी। अतः q_p और $\Delta_r H$ दोनों धनात्मक होंगे।

उदाहरण 6.6

निम्नलिखित समीकरण के अनुसार, 1g ग्रैफाइट को ऑक्सीजन की अधिकता में 1atm दाब एवं 298 K पर बम कैलोरीमीटर में दहन करवाया जाता है।

C (ग्रैफाइट) + O_2 (g) $\rightarrow$ CO_2 (g)

अभिक्रिया के दौरान ताप 298 K से 299 K तक बढ़ता है। यदि बम कैलोरीमीटर की ऊष्माधारिता 20.7 kJ/K हो, तो उपरोक्त अभिक्रिया के लिए 1 atm दाब एवं 298 K पर एन्थैल्पी परिवर्तन क्या होगा?

हल

माना अभिक्रिया से प्राप्त ऊष्मा q एवं कैलोरीमीटर की ऊष्माधारिता C_V है, तब कैलोरीमीटर द्वारा अवशोषित ऊष्मा,

$q = C_V \times \Delta T$

अभिक्रिया से प्राप्त ऊष्मा का मान समान होगा, परंतु चिह्न ऋणात्मक होगा, क्योंकि निकाय (अभिक्रिया-मिश्रण) द्वारा प्रदत्त ऊष्मा कैलोरीमीटर द्वारा ग्रहण की गई ऊष्मा के तुल्य होगी।

$$q = -C_V \times \Delta T = -20.7\ \text{kJ/K} \times (299-298)\ \text{K}$$
$$= -20.7\ \text{kJ}$$

(यहाँ ऋणात्मक चिह्न अभिक्रिया के ऊष्माक्षेपी होने को इंगित करता है)

अतः 1 g ग्रैफाइट के दहन के लिए $\Delta U = -20.7\ \text{kJK}^{-1}$

1 मोल ग्रैफाइट के दहन के लिए

$$= \frac{(12.0\ \text{g mol}^{-1}) \times (-20.7\ \text{kJ})}{1\text{g}}$$

$= -2.48 \times 10^2\ \text{kJ mol}^{-1}$

यहाँ $\Delta n_g = 0$

$\therefore\ \Delta H - \Delta U = -2.48 \times 10^2 \text{kJ mol}^{-1}$

6.4 अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन, $\Delta_r H$ अभिक्रिया एन्थैल्पी

रासायनिक अभिक्रिया में अभिक्रियक उत्पाद में बदलते हैं। इस प्रक्रिया को इस प्रकार दर्शाते हैं– अभिक्रियक $\rightarrow$ उत्पाद अभिक्रिया के दौरान एन्थैल्पी-परिवर्तन अभिक्रिया-एन्थैल्पी कहलाता है। रासायनिक अभिक्रिया में एन्थैल्पी-परिवर्तन $\Delta_r H$ चिह्न से दर्शाया जाता है।

$\Delta_r H$ = (उत्पादों की एन्थैल्पियों का योग) – (अभिक्रियकों की एन्थैल्पियों का योग)

$$= \sum_i a_i H_{\text{उत्पाद}} - \sum_i b_i H_{\text{अभिक्रियक}} \qquad (6.14)$$

यहाँ $\sum$ (सिग्मा) चिह्न का उपयोग जोड़ने के लिए किया जाता है एवं a_i तथा b_i संतुलित समीकरण में क्रमशः अभिक्रियकों एवं उत्पादों के स्टाइकियोमीट्री गुणांक हैं। उदाहरण के लिए– निम्नलिखित अभिक्रिया में–

CH_4 (g) + $2O_2$ (g) $\rightarrow$ CO_2(g) + $2H_2O$ (*l*)

$$\Delta_r H = \sum_i a_i H_{\text{उत्पाद}} - \sum_i b_i H_{\text{अभिक्रियक}}$$

$= [H_m (CO_2, g) + 2H_m (H_2O, l)] - [H_m (CH_4, g) + 2H_m (O_2, g)]$

जहाँ H_m मोलर एन्थैल्पी है। एन्थैल्पी-परिवर्तन एक बहुत उपयोगी राशि है। इसका ज्ञान स्थिर ताप पर किसी औद्योगिक रासायनिक अभिक्रिया में ऊष्मन या शीतलन की योजना बनाने में आवश्यक है। इसकी आवश्यकता साम्य स्थिरांक की तापीय निर्भरता की गणना करने में भी पड़ती है।

(क) अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी

किसी रासायनिक अभिक्रिया की एन्थैल्पी परिस्थितियों पर निर्भर करती है। अतः यह आवश्यक है कि हम कुछ मानक परिस्थितियों को निर्दिष्ट करें। **किसी रासायनिक अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी वह एन्थैल्पी परिवर्तन है, जब अभिक्रिया में भाग लेनेवाले सभी पदार्थ अपनी मानक अवस्थाओं में हों।**

किसी पदार्थ की मानक अवस्था किसी निर्दिष्ट ताप पर उसका वह शुद्ध रूप है, जो 298 K 1 bar दाब पर पाया जाता है। उदाहरण के लिए– द्रव एथेनॉल की मानक अवस्था 298 K एवं 1 bar पर शुद्ध द्रव होती है। लोहे की मानक-अवस्था 500 K एवं 1 बार (bar) पर शुद्ध ठोस होती

© NCERT not to be republished

है। आँकड़े प्राय: 298 K पर लिए जाते हैं। मानक परिस्थितियों को ΔH पर मूर्धांक ⊖ (Superscript) रखकर व्यक्त किया जाता है। उदाहरण के लिए– $\Delta H^{\ominus}$

(ख) प्रावस्था रूपांतरण में एन्थैल्पी-परिवर्तन

प्रावस्था परिवर्तन में ऊर्जा-परिवर्तन भी होता है। उदाहरण के लिए बर्फ़ को पिघलाने के लिए ऊष्मा की आवश्यकता होती है। साधारणतया बर्फ़ का पिघलना स्थिर दाब (वायुमंडलीय दाब) पर होता है तथा प्रावस्था-परिर्वतन होते समय ताप स्थिर रहता है।

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l);\ \Delta_{fus}H^{\ominus} = 6.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

यहाँ $\Delta_{fus}H^{\ominus}$ मानक अवस्था में गलन एन्थैल्पी है। यदि जल बर्फ़ में बदलता है, तो इसके विपरीत प्रक्रम होता है तथा उतनी ही मात्रा में ऊष्मा परिवेश में चली जाती है।

प्रति मोल ठोस पदार्थ के गलन में होनेवाले एन्थैल्पी परिवर्तन को पदार्थ की गलन एन्थैल्पी या मोलर गलन एन्थैल्पी $\Delta_{fus}H^{\ominus}$ कहा जाता है।

ठोसों का गलन ऊष्माशोषी होता है, अत: सभी गलन एन्थैल्पियाँ धनात्मक होती हैं। जल के वाष्पीकरण में ऊष्मा की आवश्यकता होती है। इसके क्वथनांक T_b एवं स्थिर दाब पर:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g);\ \Delta_{vap}H^{\ominus} = +\ 40.79 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta_{vap}H^{\ominus}$ वाष्पीकरण की मानक एन्थैल्पी है।

(T_f और T_b क्रमश: गलनांक एवं क्वथनांक है।)

किसी द्रव के एक मोल को स्थिर ताप एवं मानक दाब (1 बार) पर वाष्पीकृत करने के लिए आवश्यक ऊष्मा को उसकी वाष्पन एन्थैल्पी या मोलर वाष्पन एन्थैल्पी $\Delta_{vap}H^{\ominus}$ कहते हैं।

ऊर्ध्वपातन में ठोस सीधे ही गैस में बदल जाता है। ठोस कार्बन डाइऑक्साइड या शुष्क बर्फ (dry ice) $\Delta_{sub}H^{\ominus}$ = 25.2kJ mol $^{-1}$ के साथ 195 K पर ऊर्ध्वपातित होती है। नेफ्थलीन वायु में धीरे-धीरे ऊर्ध्वपातित होती है, जिसके लिए $\Delta_{sub}H^{\ominus}$ = 73.0 kJ mol $^{-1}$

किसी ठोस के एक मोल को स्थिर ताप एवं मानक दाब (1 बार) पर ऊर्ध्वपातन में होने वाली एन्थैल्पी परिवर्तन को उसकी मानक ऊर्ध्वपातन एन्थैल्पी कहते हैं।

एन्थैल्पी-परिवर्तन का मान उस पदार्थ के अंतर-आण्विक बलों की क्षमता पर निर्भर करता है, जिसका प्रावस्था-परिवर्तन हो रहा है। उदाहरण के लिए– जल के अणुओं के मध्य उपस्थित प्रबल हाइड्रोजन बंध इसकी द्रव अवस्था में जल के अणुओं को प्रबलता से बांधे रहते हैं। कार्बनिक द्रव (जैसे– ऐसीटोन) में अंतर-आण्विक द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया विशेष रूप से दुर्बल होती है। इस प्रकार इसके 1 मोल के वाष्पीकृत होने में जल के 1 मोल को वाष्पीकृत होने की अपेक्षा कम ऊष्मा की आवश्यकता होती है। सारणी 6.1 में कुछ पदार्थों की गलन एवं वाष्पीकरण की मानक एन्थैल्पी दी गई है।

उदाहरण 6.7

एक ताल (Pool) से निकला तैराक करीब 18 g पानी की परत से ढका (गीला) है। इस पानी को 298 K पर वाष्पित होने के लिए कितनी ऊष्मा आवश्यक होगी? 298 K पर वाष्पीकरण की आंतरिक ऊर्जा की गणना कीजिए।

सारणी 6.1 गलन एवं वाष्पन के लिए मानक एन्थैल्पी परिवर्तन मान

Substance	T_f/K	$\Delta_{fus}H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	T_b/K	Δ_{vap}H0/(kJ mol^{-1})
N_2	63.15	0.72	77.35	5.59
NH_3	195.40	5.65	239.73	23.35
HCl	159.0	1.992	188.0	16.15
CO	68.0	6.836	82.0	6.04
CH_3COCH_3	177.8	5.72	329.4	29.1
CCl_4	250.16	2.5	349.69	30.0
H_2O	273.15	6.01	373.15	40.79
NaCl	108.10	28.8	1665.0	170.0
C_6H_6	278.65	9.83	353.25	30.8

not to be republished © NCERT

जल के लिए 298 K पर $\Delta_{Vap}H^{\ominus} = 44.01 \text{ kJ mol}^{-1}$

हल

वाष्पीकरण के प्रक्रम को हम इस प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं–

$$H_2O(l) \xrightarrow{\text{वाष्पीकरण}} H_2O(g)$$

$$18g\ H_2O\ (1) \text{ में मोलों की संख्या } = \frac{18g}{18\,g\,mol^{-1}}$$
$$= 1\,mol$$

1 mol जल के 298 K पर वाष्पन के लिए दी जाने वाली ऊर्जा = $n\Delta_{vap}H^{\ominus} = 1\ mol \times 44.01\ kJ\ Mol^{-1}$

$= 44.01\ kJ$

(यह मानते हुए कि वाष्प आदर्श गैस के समान व्यवहार करती है।)

$\Delta_{vap}U^{\ominus} = \Delta_{vap}H^{\ominus} - \Delta n_g RT$

1 mol वाष्प के लिए

$\Delta_{vap}H^{\ominus} = (1\ mol)\ (44.01\ kJ\ mol^{-1})$

$= 44.01\ kJ$

$\Delta n_g = (1\ mol — 0\ mol) = 1\ mol$

$\therefore \Delta_{vap}U^{\ominus} = \Delta_{vap}H^{\ominus} - \Delta n_g RT$

$= 44.01\ kJ - (1\ mol)\ (8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1})(298\ K)$

$= 44.01\ kJ - (8.314\ JK^{-1})(298\ K)$

$= 44.01\ kJ - (0.008314\ kJK^{-1})(298\ K)$

$= 44.01\ kJ - 2.48\ kJ$

$= 41.53\ kJ$

उदाहरण 6.8

जल वाष्प को आदर्श गैस मानते हुए गणना कीजिए कि 100°C ताप और 1 bar दाब पर 1 mol जल-वाष्प को 0°C ताप की बर्फ में बदलने में आन्तरिक ऊर्जा में कितना परिवर्तन होगा? दिया है कि बर्फ की गलन एन्थैल्पी $6.00\ kJ\ mol^{-1}$ और जल की ऊष्माधारिता 4.2J/g °C है।

हल

परिवर्तन निम्न प्रकार से होता है–

चरण – 1

$1\ mol\ H_2O\ (g, 0℃) \rightarrow 1\ mol\ H_2O\ (l, 0℃)$

एन्थैल्पी परिवर्तन ΔH_1

चरण – 2

$1\ mol\ H_2O\ (l, 0℃) \rightarrow 1\ mol\ H_2O\ (s, 0℃)$

एन्थैल्पी परिवर्तन ΔH_2

कुल एन्थैल्पी परिवर्तन होगा

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$\Delta H_1 = -(18 \times 4.2 \times 100)\ J\ mol^{-1}$

$= -7560\ J\ mol^{-1}$

$= -7.56\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta H_2 = 6.00\ kJ\ mol^{-1}$

$\therefore \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$= -7.56\ kJ\ mol^{-1} + (-6.00\ kJ\ mol^{-1})$

$= -13.56\ kJ\ mol^{-1}$

द्रव अवस्था से ठोस अवस्था में परिवर्तन होने पर आयतन में नगण्य परिवर्तन होता है अतः–

$p\Delta V = \Delta n_g RT = 0$

$\Rightarrow \Delta U = \Delta H$

$= -13.56\ kJ\ mol^{-1}$

(ग) मानक विरचन एन्थैल्पी $\Delta_f H^{\ominus}$

किसी यौगिक के एक मोल को उसके ही तत्त्वों, जो अपने सबसे स्थायी रूपों में लिये गए हों (ऐसे रूप को 'संदर्भ-अवस्था' भी कहते हैं), में से विरचित करने पर होनेवाले मानक एन्थैल्पी परिवर्तन को उसकी मानक मोलर विरचन एन्थैल्पी $\Delta_f H^{\ominus}$ कहा जाता है।

जहाँ पादांक 'f' बताता है कि संबंधित यौगिक का 1 मोल उसके तत्त्वों, जो अपने सबसे स्थायी रूप में हैं, से प्राप्त किया जाता है। नीचे कुछ अभिक्रियाएं उनकी मानक विरचन मोलर एन्थैल्पी के साथ दी गई हैं–

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(1);$$
$$\Delta_f H^{\ominus} = -285.8\ kJ\ mol^{-1}$$

$$C\ (\text{ग्रैफाइट, s}) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g);$$
$$\Delta_f H^{\ominus} = -74.81\ kJ\ mol^{-1}$$

$$2C\ (\text{ग्रैफाइट, s}) + 3H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(1);$$
$$\Delta_f H^{\ominus} = -277.7\ kJmol^{-1}$$

© NCERT not to be republished

यहाँ यह समझना महत्त्वपूर्ण है कि मानक विरचन एन्थैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$, $\Delta_r H^\ominus$ की एक विशेष स्थिति है, जिसमें 1 मोल यौगिक अपने तत्त्वों से बनता है। जैसे उपरोक्त तीन अभिक्रियाओं में जल, मेथेन एवं एथेनॉल में से प्रत्येक का 1 मोल बनता है।

$$CaO(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s);$$
$$\Delta_r H^\ominus = -178.3 kJmol^{-1}$$

इसके विपरीत एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया में एन्थैल्पी-परिवर्तन कैल्सियम कार्बोनेट की विरचन एन्थैल्पी नहीं है, क्योंकि इसमें कैल्सियम कार्बोनेट अपने तत्त्वों से न बनकर दूसरे यौगिकों से बना है। निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए भी एन्थैल्पी-परिवर्तन HBr (g) की मानक एन्थैल्पी विरचन एन्थैलपी $\Delta_f H^\ominus$ नहीं है, बल्कि मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी है।

$$H_2(g) + Br_2(l) \rightarrow 2HBr(g);$$
$$\Delta_r H^\ominus = -72.8 kJ mol^{-1}$$

यहाँ पर उत्पाद के एक मोल की अपेक्षा दो मोल अपने तत्त्वों से बनते हैं, $\Delta_r H^\ominus = 2\Delta_f H^\ominus$

संतुलित समीकरण में समस्त गुणांकों को 2 से विभाजित कर HBr(g) के विरचन एन्थैल्पी के लिए समीकरण इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$$½H_2(g) + ½Br_2(1) \rightarrow HBr(g);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -36.4 kJ mol^{-1}$$

सारणी 6.2 कुछ चुने हुए पदार्थों की 298 K पर मानक मोलर विरचन एन्थैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$

पदार्थ	$\Delta_f H^\ominus$ / (kJ mol⁻¹)	पदार्थ	$\Delta_f H^\ominus$ / (kJ mol⁻¹)
$Al_2O_3(s)$	-167.5	HI(g)	+26.48
$BaCO_3(s)$	-1216.3	KCl(s)	-436.75
$Br_2(l)$	0	KBr(s)	-393.8
$Br_2(g)$	+30.91	MgO(s)	-601.70
$CaCO_3(s)$	-1206.92	$Mg(OH)_2(s)$	-924.54
C (हीरा)	+1.89	NaF(s)	-573.65
C (ग्रेफाइट)	0	NaCl(s)	-411.15
CaO(s)	-635.09	NaBr(s)	-361.06
$CH_4(g)$	-74.81	NaI(s)	-287.78
$C_2H_4(g)$	52.26	$NH_3(g)$	-46.11
$CH_3OH(l)$	-238.86	NO(g)	+ 90.25
$C_2H_5OH(l)$	-277.69	$NO_2(g)$	+33.18
$C_6H_6(l)$	+49.03	$PCl_3(l)$	-319.70
CO(g)	-110.525	$PCl_5(s)$	-443.5
$CO_2(g)$	-393.51	$SiO_2(s)$ (क्वार्ट्ज़)	-910.94
$C_2H_6(g)$	-84.68	$SnCl_2(s)$	-325.1
$Cl_2(g)$	0	$SnCl_4(l)$	-511.3
$C_3H_8(g)$	-103.85	$SO_2(g)$	-296.83
n–[$C_4H_{10}(g)$]	-126.15	$SO_3(g)$	-395.72
HgS(s)	-58.2	$SiH_4(g)$	+ 34
$H_2(g)$	0	$SiCl_4(g)$	-657.0
$H_2O(g)$	-241.82	C(g)	+715.0
$H_2O(l)$	-285.83	H(g)	+218.0
HF(g)	-271.1	Cl(g)	+121.3
HCl(g)	-92.31	$Fe_2O_3(s)$	–824.2
HBr(g)	-36.40		

© NCERT not to be republished

कुछ पदार्थों की 298 K पर मानक मोलर विरचन एन्थैल्पी $\Delta_f H^\ominus$ सारणी 6.2 में दी गई है।

परिपाटी के अनुसार, एक तत्त्व के सबसे अधिक स्थायित्व की अवस्था में (संदर्भ-अवस्था) मानक विरचन एन्थैल्पी $\Delta_f H^\ominus$ का मान शून्य लिया जाता है।

मान लीजिए कि आप एक केमिकल इंजीनियर हैं और जानना चाहते हैं कि यदि सारे पदार्थ अपनी मानक अवस्था में हैं तो कैल्सियम कार्बोनेट को चूना एवं कार्बन डाइऑक्साइड में विघटित करने के लिए कितनी ऊष्मा की आवश्यकता होगी,

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g); \Delta_r H^\ominus = ?$$

यहाँ हम मानक विरचन एन्थैल्पी का उपयोग कर सकते हैं एवं अभिक्रिया का एन्थैल्पी परिवर्तन परिकलित कर सकते हैं। एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना करने के लिए हम निम्नलिखित सामान्य समीकरण का उपयोग कर सकते हैं–

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_i a_i \Delta_f H^\ominus (\text{उत्पाद}) - \sum_i b_i \Delta_f H^\ominus (\text{अभिक्रियक}) \qquad (6.15)$$

जहाँ संतुलित समीकरण मे a एवं b क्रमश: अभिक्रियकों एवं उत्पादों के गुणांक है। उपरोक्त समीकरण को कैल्सियम कार्बोनेट के विघटन पर लागू करते हैं। यहाँ a एवं b दोनों 1 हैं। अत:

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus[CaO(s)] + \Delta_f H^\ominus[CO_2(g)] - \Delta_f H^\ominus[CaCO_3(s)]$$

$$= 1(-635.1 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1(-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1(-1206.9 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= 178.3 \text{kJ mol}^{-1}$$

अत: $CaCO_3(s)$ का विघटन ऊष्माशोषी अभिक्रिया है। अत: इच्छित उत्पाद प्राप्त करने के लिए आपको इसे गरम करना होगा।

(घ) ऊष्मरासायनिक समीकरण

एक संतुलित रासायनिक समीकरण, जिसमें उसके $\Delta_r H$ का मान भी दिया गया हो, 'ऊष्मरासायनिक समीकरण' कहलाता है। हम एक समीकरण में पदार्थों की भौतिक अवस्थाएँ (अपररूप अवस्था के साथ) भी निर्दिष्ट करते हैं। उदाहरण के लिए–

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l):$$
$$\Delta_r H^\ominus = -1367 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उपरोक्त समीकरण निश्चित ताप एवं दाब पर द्रव एथेनॉल का दहन दर्शाता है। एन्थैल्पी परिवर्तन का ऋणात्मक चिह्न दर्शाता है कि यह एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है।

ऊष्मरासायनिक समीकरणों के संदर्भ में निम्नलिखित परिपाटियों को याद रखना आवश्यक है–

1. संतुलित रासायनिक समीकरण में गुणांक अभिक्रियकों एवं उत्पादों के मोलों (अणुओं को नहीं) को निर्देशित करते हैं।
2. $\Delta_r H^\ominus$ का गणितीय मान समीकरण द्वारा पदार्थों के मोलों की संख्या के संदर्भ में होता है। मानक एन्थैल्पी परिवर्तन $\Delta_r H^\ominus$ की इकाई kJ mol^{-1} होती है।

उपरोक्त धारणा को समझाने के लिए हम निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया-ऊष्मा की गणना करते हैं–

$$Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3H_2O(l),$$

मानक विरचन एन्थैल्पी की सारणी (6.2) से हम पाते हैं–

$\Delta_f H^\ominus (H_2O, l) = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$;

$\Delta_f H^\ominus (Fe_2O_3, s) = -824.2 \text{ kJ mol}^{-1}$;

$\Delta_f H^0$ (Fe, s) = 0 एवं

$\Delta_f H^0 (H_2, g) = 0$, परिपाटी के अनुसार

तब,

$$\Delta_r H_1^\ominus = 3(-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1(-824.2 \text{ kJ mol}^{-1})$$
$$= (-857.5 + 824.2) \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$= -33.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ध्यान रहे कि इन गणनाओं में प्रयुक्त गुणांक शुद्ध संख्याएं हैं, जो उचित स्टोकियोमिति गुणांकों (Stoichiometric coefficients) के तुल्य हैं। $\Delta_r H^\ominus$ की इकाई kJ mol^{-1} है, जिसका अर्थ अभिक्रिया का प्रति मोल है। जब हम उपरोक्त प्रकार से रासायनिक समीकरण को संतुलित कर लेते हैं, तब यह अभिक्रिया के एक मोल को परिभाषित करता है। हम समीकरण को भिन्न प्रकार से संतुलित करते हैं। उदाहरणार्थ–

$$\frac{1}{2}Fe_2O_3(s) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightarrow Fe(s) + \frac{3}{2}H_2O(l)$$

तब अभिक्रिया की यह मात्रा एक मोल अभिक्रिया होगी एवं $\Delta_r H^\ominus$ होगा

© NCERT not to be republished

$$\Delta_r H_2^{\ominus} = \frac{3}{2}(-285.83 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$-\frac{1}{2}(-824.2 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= (-428.7 + 412.1) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -16.6 \text{ kJ mol}^{-1} = ½ \Delta_r H_1^{\ominus}$$

इससे स्पष्ट होता है कि एन्थैल्पी एक विस्तीर्ण राशि है।

3. जब किसी रासायनिक समीकरण को उलटा लिखा जाता है, तब $\Delta_r H^{\ominus}$ के मान का चिह्न भी बदल जाता है। उदाहरण के लिए–

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g);$$
$$\Delta_r H^{\ominus} = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g);$$
$$\Delta_r H^{\ominus} = +91.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(च) हेस का नियम

चूँकि एन्थैल्पी एक अवस्था-फलन है, अतः एन्थैल्पी परिवर्तन प्रारंभिक अवस्था (अभिकारकों) अंतिम अवस्था (उत्पादों) को प्राप्त करने के पथ से स्वतंत्र होती है। दूसरे शब्दों में– एक अभिक्रिया चाहे एक पद में हो या कई पदों की शृंखला में, एन्थैल्पी परिवर्तन समान रहता है। इसे 'हेस नियम' के रूप में इस प्रकार कह सकते हैं–

अनेक पदों में होने वाली किसी रासायनिक अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी उन सभी अभिक्रियाओं की समान ताप पर मानक एन्थैल्पियों का योग होती है, जिनमें इस संपूर्ण अभिक्रिया को विभाजित किया जा सकता है।

आइए, हम इस नियम का महत्त्व एक उदाहरण के द्वारा समझें। निम्नलिखित अभिक्रिया में एन्थैल्पी-परिवर्तन पर विचार करिये करें–

$$C(\text{ग्रैफाइट}) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g); \Delta_r H^{\ominus} = ?$$

यद्यपि CO (g) प्रमुख उत्पाद है, परंतु इस अभिक्रिया में कुछ CO_2 गैस हमेशा उत्पन्न होती है। अतः उपरोक्त अभिक्रिया के लिए हम एन्थैल्पी-परिवर्तन को सीधे माप कर ज्ञात् नहीं कर सकते। यदि हम अन्य ऐसी अभिक्रियाएं ढूँढ सकें, जिनमें संबंधित स्पशीज हों, तो उपरोक्त समीकरण में एन्थैल्पी-परिवर्तन का परिकलन किया जा सकता है।

अब हम निम्नलिखित अभिक्रियाओं पर विचार करते हैं–

$$C(\text{ग्रैफाइट}, s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g);$$
$$\Delta_r H^{\ominus} = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{(i)}$$

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g);$$
$$\Delta_r H^{\ominus} = -283.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{(ii)}$$

हम उपरोक्त समीकरणों को इस प्रकार संयुक्त करते हैं कि इच्छित अभिक्रिया प्राप्त हो जाए। दाईं ओर एक मोल CO(g) प्राप्त करने के लिए समीकरण (ii) को हम उल्टा करते हैं, जिसमें ऊर्जा निर्मुक्त होने की बजाय अवशोषित होती है। अतः हम $\Delta_r H^{\ominus}$ के मान का चिह्न बदल देते हैं।

$$CO_2(g) \rightarrow CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g);$$
$$\Delta_r H^{\ominus} = +283.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{(iii)}$$

समीकरण (i) एवं (iii) को जोड़कर हम इच्छित समीकरण प्राप्त करते हैं।

$$C(\text{ग्रैफाइट}, s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g);$$

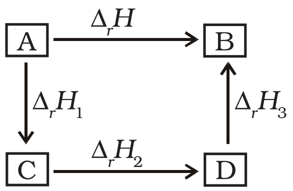
इसके लिए $\Delta_r H^{\ominus} = (-393.5 + 283.0)$

$$= -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

व्यापक रूप में यदि एक अभिक्रिया $A \rightarrow B$ के लिए एक मार्ग से कुल एन्थैल्पी परिवर्तन $\Delta_r H$ हो एवं दूसरे मार्ग से $\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$... समान उत्पाद B के बनने में विभिन्न एन्थैल्पी-परिवर्तनों का प्रतिनिधित्व करते हों, तो

$$\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 \ldots \quad (6.16)$$

इसे इस रूप में प्रदर्शित किया जा सकता है–



6.5 विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं के लिए एन्थैल्पी

अभिक्रियाओं के प्रकार को निर्दिष्ट करते हुए एन्थैल्पी का नामकरण करना सुविधाजनक होता है।

(क) मानक दहन एन्थैल्पी $\Delta_c H^\ominus$

दहन अभिक्रियाएं प्रकृति से ऊष्माक्षेपी होती हैं। ये उद्योग, रॉकेट, विमान एवं जीवन के अन्य पहलुओं में महत्त्वपूर्ण होती हैं। मानक दहन एन्थैल्पी को इस प्रकार परिभाषित किया जाता है कि यह किसी पदार्थ की प्रति मोल वह एन्थैल्पी परिवर्तन है, जो इसके दहन के फलस्वरूप होता है, जब समस्त अभिक्रियक एवं उत्पाद एक विशिष्ट ताप पर अपनी मानक अवस्थाओं में होते हैं।

खाना पकाने वाली गैस के सिलिंडर में मुख्यत: ब्यूटेन (C_4H_{10}) गैस होती है। ब्यूटेन के एक मोल के दहन से 2658 kJ ऊष्मा निर्मुक्त होती है। इसके लिए हम ऊष्मरासायनिक अभिक्रिया को इस प्रकार लिख सकते हैं–

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l);$$
$$\Delta_c H^\ominus = -2658.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

इसी प्रकार ग्लूकोस के दहन से 2802.0 kJ/mol ऊष्मा निर्मुक्त होती है, जिसके लिए समीकरण है–

$$C_6H_{12}O_6(g) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l);$$
$$\Delta_c H^\ominus = -2802.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

हमारे शरीर में भी दहन के प्रक्रम की तरह भोजन से ऊर्जा उत्पन्न होती है, यद्यपि अंतिम उत्पाद कई प्रकार के जटिल जैव-रासायनिक अभिक्रियाओं की श्रेणी से बनते हैं, जिनमें एन्ज़ाइम का उपयोग होता है।

उदाहरण 6.9

बेन्ज़ीन के 1 मोल का दहन 298 K एवं 1 atm पर होता है। दहन के उपरांत CO_2(g) एवं H_2O (1) बनते हैं तथा 3267.0 kJ ऊष्मा निर्मुक्त होती है। बेन्ज़ीन के लिए मानक विरचन एन्थैल्पी की गणना कीजिए। CO_2(g) एवं H_2O (1) के लिए मानक विरचन एन्थैल्पी के मान क्रमश: –393.5 kJ mol^{-1} एवं –285.83 kJ mol^{-1} हैं।

हल

बेन्ज़ीन का विरचन निम्नलिखित समीकरण से दिया जाता है–

$$6C\,(\text{ग्रेफाइट}) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l);$$
$$\Delta_f H^\ominus = ? \ldots (i)$$

1 मोल बेन्ज़ीन के लिए दहन एन्थैल्पी है–

$$C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(l);$$
$$\Delta_c H^\ominus = -3267 \text{ kJ mol}^{-1} \ldots (ii)$$

1 मोल CO_2(g) के लिए विरचन एन्थैल्पी है–

$$C\,(\text{ग्रेफाइट}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \ldots (iii)$$

1 मोल H_2O (1) के लिए विरचन एन्थैल्पी है–

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1} \ldots (iv)$$

समीकरण iii को 6 से एवं iv को 3 से गुणा करने पर

$$6C\,(\text{ग्रेफाइट}) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -2361 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$3H_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow 3H_2O(l);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -857.49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उपरोक्त दोनों समीकरणों को जोड़ने पर

$$6C\,(\text{ग्रेफाइट, s}) + 3H_2(g) + \frac{15}{2}O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(l);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -3218.49 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \ldots \quad (v)$$

समीकरण ii को उलटा करने पर

$$6CO_2(g) + 3H_2O(l) \rightarrow C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2;$$
$$\Delta_f H^\ominus = 3267.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \ldots \quad (vi)$$

समीकरणों v एवं vi को जोड़ने पर हम पाते हैं :

$$6C\,(\text{ग्रैफाइट}) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l);$$
$$\Delta_f H^\ominus = 48.51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(ख) कणन एन्थैल्पी $\Delta_a H^\ominus$

आइए, डाइहाइड्रोजन के कणन के इस उदाहरण पर विचार करें–

$$H_2(g) \rightarrow 2H(g); \ \Delta_a H^\ominus = 435.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

आप देख सकते हैं कि इस प्रक्रिया में डाइहाइड्रोजन के H – H बंधों के टूटने से H परमाणु प्राप्त होते हैं। इस प्रक्रिया में होने वाले एन्थैल्पी-परिवर्तन को कणन एन्थैल्पी, $\Delta_a H^\ominus$ कहते हैं। यह गैसीय अवस्था में किसी भी पदार्थ के एक मोल में उपस्थित आबंधों को पूर्णत: तोड़कर परमाणुओं में बदलने पर होने वाला एन्थैल्पी-परिवर्तन है। ऊपर दर्शाए गए डाइहाइड्रोजन जैसे द्विपरमाणुक अणुओं की कणन एन्थैल्पी इनकी आबंध वियोजन एन्थैल्पी भी होती है। कणन एन्थैल्पी के कुछ अन्य उदाहरण निम्नलिखित हैं–

$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g); \Delta_a H^\ominus = 1665 \text{ kJ mol}^{-1}$

यह ध्यान देने योग्य बात है कि यहाँ उत्पाद केवल गैसीय अवस्था में C और H परमाणु हैं।

$Na(s) \rightarrow Na(g); \ \Delta_a H^\ominus = 108.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

इस उदाहरण में कणन एन्थैल्पी और ऊर्ध्वपातन एन्थैल्पी एक समान हैं।

(ग) आबंध एन्थैल्पी $\Delta_{bond} H^\ominus$

सामान्य अभिक्रियाओं में रासायनिक आबंध टूटते एवं बनते हैं। आबंध टूटने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है और आबंध बनने में ऊर्जा निर्मुक्त होती है। किसी भी अभिक्रिया की ऊष्मा को रासायनिक आबंधों के टूटने एवं बनने में होने वाले ऊर्जा-परिवर्तनों से जोड़ा जा सकता है। रासायनिक आबंधों से जुड़े एन्थैल्पी-परिवर्तनों के लिए ऊष्मागतिकी में दो अलग पद प्रयुक्त होते हैं–

(i) आबंध वियोजन एन्थैल्पी

(ii) माध्य आबंध एन्थैल्पी

आइए हम उनकी चर्चा द्विपरमाणुक एवं बहुपरमाणुक अणुओं के संदर्भ में करें।

द्विपरमाणुक अणु : में निम्नलिखित प्रक्रिया पर विचार करें एक मोल डाइहाइड्रोजन में विद्यमान सभी आबंध टूटते हैं–

$H_2(g) \rightarrow 2H(g); \ \Delta_{H-H} H^\ominus = 435.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

इस प्रक्रिया में होने वाला एन्थैल्पी-परिवर्तन H – H आबंध की आबंध वियोजन एन्थैल्पी (Bond Dissociation Enthalpy) है।

आबंध वियोजन एन्थैल्पी उस प्रक्रिया में होने वाला एन्थैल्पी-परिवर्तन है, जिसमें किसी गैसीय सहसंयोजक यौगिक के एक मोल आबंध टूटकर गैसीय उत्पाद बनें।

ध्यान दें कि यह एन्थैल्पी-परिवर्तन और डाइहाड्रोजन की कणन एन्थैल्पी एक समान हैं। अन्य सभी द्विपरमाणुक अणुओं के लिए भी यह सत्य है। उदाहरणार्थ–

$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g); \ \Delta_{Cl-Cl} H^\ominus = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$

$O_2(g) \rightarrow 2O(g); \ \Delta_{O=O} H^\ominus = 428 \text{ kJ mol}^{-1}$

बहुपरमाणुक अणु में आबंध वियोजन ऊर्जा का मान एक अणु में भिन्न बंधों के लिए भिन्न होता है।

बहुपरमाणुक अणु (Polyatomic Molecules) : हम एक बहुपरमाणुक अणु (जैसे– CH_4) पर विचार करते हैं। इसके कणन के लिए ऊष्मरासायनिक अभिक्रिया इस प्रकार दी जाती है–

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g);$$
$$\Delta_a H^\ominus = 1665 \text{ kJ mol}^{-1}$$

मेथेन में चारों C-H आबंध समान हैं। इसलिए मेथेन अणु में सभी C-H आबंधों की आबंध-दूरी एवं आबंध-ऊर्जा भी एक समान है, तथापि प्रत्येक C-H आबंध को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा भिन्न-भिन्न हैं, जो नीचे दी गई हैं–

$$CH_4(g) \rightarrow CH_3(g) + H(g); \Delta_{bond} H^\ominus = +427 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH_3(g) \rightarrow CH_2(g) + H(g); \Delta_{bond} H^\ominus = +439 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH_2(g) \rightarrow CH(g) + H(g); \Delta_{bond} H^\ominus = +452 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH(g) \rightarrow C(g) + H(g); \Delta_{bond} H^\ominus = +347 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अत:

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g); \Delta_a H^\ominus = +1665 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अब हम CH_4 में C-H **बंध की औसत आबंध एन्थैल्पी** परिभाषित करते हैं–

© NCERT not to be republished

$$CH_4 = ¼(\Delta_a H^\ominus) = ¼\ (1665\ kJ\ mol^{-1})$$
$$= 416\ kJ\ mol^{-1}$$

हम देखते हैं कि मेथेन में C-H बंध की औसत आबंध एन्थैल्पी 416 KJ/mol है। यह पाया गया कि विभिन्न यौगिकों, जैसे– CH_3CH_2Cl, CH_3NO_2 आदि में C-H बंध का औसत आबंध एन्थैल्पी मान एक-दूसरे से थोड़ा भिन्न होता है।* परंतु इन मानों में अधिक अंतर नहीं होता। हेस के नियम का उपयोग कर के आबंध एन्थैल्पी की गणना की जा सकती है। कुछ एकल और बहुआबंधों की एन्थैल्पी सारणी 6.3 में उपलब्ध है। अभिक्रिया एन्थैल्पी बहुत महत्त्वपूर्ण होती है, क्योंकि यह पुराने आबंधों के टूटने एवं नए आबंधों के बनने के कारण ही उत्पन्न होती है। यदि हमें विभिन्न आबंध एन्थैल्पियाँ ज्ञात हों तो गैसीय अवस्था में किसी भी अभिक्रिया की एन्थैल्पी ज्ञात की जा सकती है। गैसीय अवस्था में अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी $\Delta_r H^\ominus$ उत्पादों एवं अभिक्रियकों की आबंध एन्थैल्पियों से इस प्रकार संबंधित होती है–

$$\Delta_r H^\ominus = \sum \text{आबंध एन्थैल्पी}_{\text{अभिक्रियक}} - \sum \text{आबंध एन्थैल्पी}_{\text{उत्पाद}} \quad (6.17)^{**}$$

यह संबंध उस समय विशेष उपयोगी होता है, जब $\Delta_f H^\ominus$ का मान ज्ञात न हो। किसी अभिक्रिया का कुल एन्थैल्पी-परिवर्तन उस अभिक्रिया में अभिक्रियक अणुओं के सभी आबंधों को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा एवं उत्पादों के अणुओं के सभी आबंधों को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा का अंतर होता है। ध्यान रहे कि यह संबंध लगभग सही है। यह उसी समय लागू होगा, जब अभिक्रिया में सभी पदार्थ (अभिक्रियक एवं उत्पाद) गैसीय अवस्था में हों।

(घ) जालक एन्थैल्पी

एक आयनिक यौगिक की जालक एन्थैल्पी वह एन्थैल्पी परिवर्तन है, जब एक मोल आयनिक यौगिक गैसीय अवस्था में अपने आयनों में वियोजित होता है।

सारणी 6.3 (क) 298K पर कुछ एकल आबंधों के औसत एन्थैल्पी मान ($kJ\ mol^{-1}$ में)

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
435.8	414	389	464	569	293	318	339	431	368	297	H
	347	293	351	439	289	264	259	330	276	238	C
		159	201	272	-	209	-	201	243	-	N
			138	184	368	351	-	205	-	201	O
				155	540	490	327	255	197	-	F
					176	213	226	360	289	213	Si
						213	230	331	272	213	P
							213	251	213	-	S
								243	218	209	Cl
									192	180	Br
										151	I

सारणी 6.3 (ख) 298K पर कुछ औसत बहुआबंध एन्थैल्पी मान ($kJ\ mol^{-1}$ में)

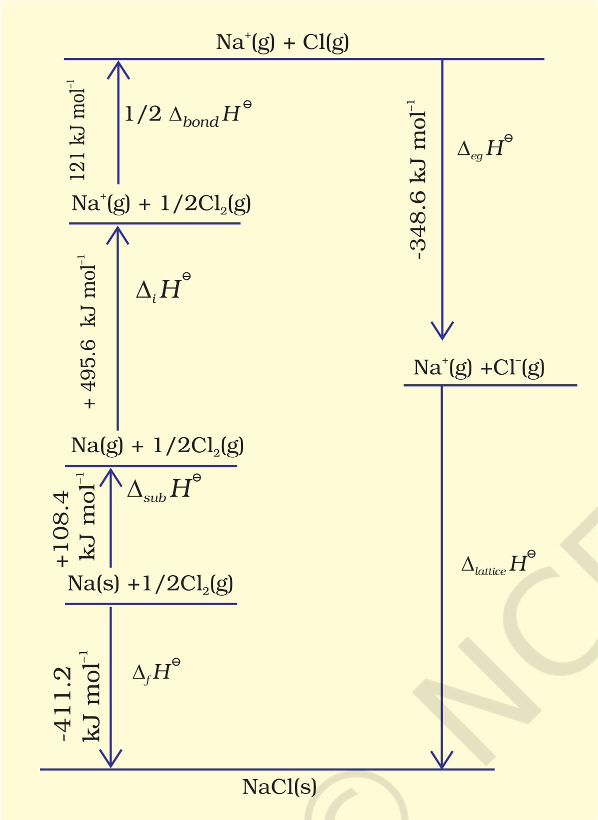
N = N	418	C = C	611	O = O 498
N ≡ N	946	C ≡ C	837	
C = N	615	C = O	741	
C ≡ N	891	C ≡ O	1070	

** नोट करें– आबंध वियोजन एन्थैल्पी तथा औसत आबंध एन्थैल्पी के लिए समान चिह्न का प्रयोग किया जाता है।*

*** यदि हम आबंध विरचन एन्थैल्पी ($\Delta_f H^\ominus_{bond}$) का प्रयोग करें, जो गैसीय परमाणुओं द्वारा किसी प्रकार के एक मोल आबंध बनने का एन्थैल्पी-परिवर्तन हो, तब* $\Delta_r H^\ominus = \sum \Delta_f H^\ominus_{\text{उत्पाद के आबंध}} - \sum \Delta_f H^\ominus_{\text{अभिक्रियकों के आबंध}}$

© NCERT not to be republished

चूँकि जालक एन्थैल्पी को प्रयोगों द्वारा सीधे ज्ञात करना असंभव है, अतः हम एक परोक्ष विधि का उपयोग करते हैं, जहाँ एक एन्थैल्पी आरेख बनाते हैं। उसे **बॉर्न-हेबर चक्र** (Born-Haber cycle) कहा जाता है (चित्र 6.9)।



चित्र 6.9 NaCl की जालक एन्थैल्पी के लिए एन्थैल्पी आरेख

आइए, हम निम्नलिखित पदों में Na^+Cl^- की जालक एन्थैल्पी की गणना करते हैं–

1. $Na(s) \rightarrow Na(g)$ सोडियम धातु का ऊर्ध्वपातन,
   $\Delta_{sub}H^\ominus = 108.4\ kJmol^{-1}$
2. $Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^{-1}(g)$ सोडियम परमाणु का आयनन एन्थैल्पी
   $\Delta_i H^\ominus = 496\ kJmol^{-1}$
3. $\frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$ क्लोरीन का वियोजन। इस अभिक्रिया की एन्थैल्पी आबंध वियोजन एन्थैल्पी की आधी है।
   $\frac{1}{2}\Delta_{bond}H^\ominus = 121\,kJ\,mol^{-1}$
4. $Cl(g) + e^{-1}(g) \rightarrow Cl^-(g)$ क्लोरीन परमाणुओं द्वारा ग्राह्य इलेक्ट्रॉन लब्धि। इस प्रक्रिया में इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी
   $\Delta_{eg}H^\ominus = 348.6\,kJ\,mol^{-1}$

आपने एकक 3 में आयनन एन्थैल्पी तथा इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी के बारे में पढ़ा है। वास्तव में ये पद ऊष्मागतिकी से ही लिये गए हैं। पहले इन पदों की जगह आयनन ऊर्जा एवं इलेक्ट्रॉन बंधुता पदों का प्रयोग किया जाता था। (बॉक्स देखिए)

आयनन ऊर्जा एवं इलेक्ट्रॉनबंधुता

आयनन ऊर्जा एवं इलेक्ट्रॉनबंधुता पदों को परम शून्य तापमान पर परिभाषित किया गाया है। किसी अन्य तापमान पर इनका मान अभिकारकों तथा उत्पादों की ऊष्माधारिता की सहायता से परिकलित किया जा सकता है। निम्नलिखित अभिक्रिया में

$M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$ (आयनन के लिए)

$M(g) + e^- \rightarrow M^-(g)$ (इलेक्ट्रॉन के लिए)

तापमान T पर एन्थैल्पी परिवर्तन नीचे लिखे समीकरण की सहायता से परिकलित किया जा सकता है–

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(O) + \int_O^T \Delta_r C_p^\ominus dT$$

उपरोक्त अभिक्रियाओं में भाग ले रहे प्रत्येक पदार्थ की ऊष्माधारिता $C_P, 5/2\,R$ $(C_v, 3/2\,R)$ है। इसलिए

$\Delta_r C_P^\ominus = +5/2\,R$ (आयनन के लिए)

$\Delta_r C_P^\ominus = -5/2\,R$ (इलेक्ट्रॉन लब्धता के लिए)

इस प्रकार

$\Delta_r H^\ominus$ (आयनन एन्थैल्पी) = E_0 (आयनन ऊर्जा) $+5/2RT$ $\Delta_r H^\ominus = -A$ (इण्लेक्ट्रॉनबंधुता) $-5/2RT$

5. $Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow Na^+\,Cl^-(s)$

इन विभिन्न पदों का क्रम चित्र 6.9 में दर्शाया गया है। इस क्रम को 'बॉर्न-हेबर चक्र' कहते हैं। इस चक्र का महत्त्व यह है कि इस पूरे चक्र में एन्थैल्पी-परिवर्तन शून्य होता है।

हेस नियम के अनुसार

$\Delta_{lattice}H^\ominus = 411.2 + 108.4 + 121 + 496 - 348.6$

$\Delta_{lattice}H^\ominus = +788\,kJ$

$NaCl(s) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)\ NaCl$ के लिए,

इस प्रक्रिया के लिए आंतरिक ऊर्जा इससे 2 *RT* कम होगी (क्योंकि $\Delta n_g = 2$), जो + 783 kJ mol^{-1}. के बराबर होगी।

अब हम इस जालक एन्थैल्पी के मान की सहायता से विलयन एन्थैल्पी का परिकलन कर सकते हैं।

$$\Delta_{sol}H^{\ominus} = \Delta_{lattice}H^{\ominus} + \Delta_{hyd}H^{\ominus}$$

NaCl(s) के एक मोल के लिए जालक एन्थैल्पी $\Delta_{lattice}H^{\ominus} = -784\ kJ\ mol^{-1}$ (संदर्भ-पुस्तक से)

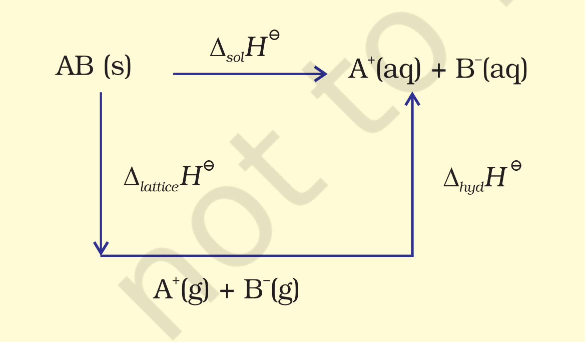
$$\therefore\ \Delta_{sol}H^{\ominus} = 788\ kJ\ mol^{-1} - 784\ kJ\ mol^{-1}$$
$$= +4\ kJ\ mol^{-1}$$

इस प्रकार NaCl(s) की विलय-प्रक्रिया में बहुत कम ऊर्जा-परिवर्तन होता है।

(च) विलयन-एन्थैल्पी $\Delta_{sol}H^{\ominus}$

किसी पदार्थ की विलयन-एन्थैल्पी वह एन्थैल्पी-परिवर्तन है, जो इसके एक मोल को विलायक की निर्दिष्ट मात्रा में घोलने पर होता है। अनंत तनुता पर विलयन-एन्थैल्पी वह एन्थैल्पी-परिवर्तन है, जब पदार्थ को विलायक की अनंत मात्रा में घोला जाता है, जबकि आयनों के (या विलेय के अणुओं के) मध्य अन्योन्य क्रिया नगण्य हो।

जब एक आयनिक यौगिक को विलायक में घोला जाता है, तब इसके आयन क्रिस्टल जालक में अपनी नियमित स्थिति को छोड़ देते हैं। तब ये विलयन में अधिक स्वतंत्र होते हैं, परंतु उसी समय इन आयनों का विलायकीकरण (विलायक जल में जलीयकरण) भी होता है। इसे एक आयनिक यौगिक AB (s) के लिए आरेखीय रूप में दर्शाया गया है।



अतः जल में AB(s) की विलयन एन्थैल्पी $\Delta_{sol}H$ एवं जलीयकरण एन्थैल्पी, $\Delta_{hyd}H$ के मानों द्वारा इस प्रकार ज्ञात की जा सकती है–

$$\Delta_{sol}H = \Delta_{lattice}H + \Delta_{hyd}H$$

अधिकांश आयनिक यौगिकों के लिए $\Delta_{sol}H$ धनात्मक होता है। इसीलिए अधिकांश यौगिकों की जल में विलेयता ताप बढ़ाने पर बढ़ती है। यदि जालक एन्थैल्पी बहुत ज्यादा है, तो यौगिक का विलयन नहीं बनता है। बहुत से फ्लुओराइड क्लोराइडों की अपेक्षा कम विलेय क्यों होते हैं? एन्थैल्पी परिवर्तनों के अनुमान आबंध ऊर्जाओं (एन्थैल्पियों) एवं जालक ऊर्जाओं (एन्थैल्पियों) की सारणियों के उपयोग द्वारा किए जा सकते हैं।

(छ) तनुकरण की एन्थैल्पी

यह ज्ञात है कि विलयन-एन्थैल्पी, स्थिर ताप व दाब पर विलेय की किसी विशिष्ट मात्रा को विलायक की किसी विशिष्ट मात्रा में घोलने से होने वाला एन्थैल्पी परिवर्तन होता है। यह कथन थोड़े से संशोधन के बाद किसी भी विलायक के लिए लागू किया जा सकता है। गैसीय हाइड्रोजन के 10 mol को 10 mol जल में घोलने से होने वाला एन्थैल्पी परितर्वन निम्नलिखित समीकरण द्वारा लिखा जा सकता है। सुविधा के लिए हम जल को aq. से प्रदर्शित करेंगे।

$$HCl(g) + 10\ aq. \rightarrow HCl.10\ aq.$$
$$\Delta H = -69.01\ kJ\ /\ mol$$

आइए हम निम्नलिखित एन्थैल्पी परिवर्तनों के समूह की ओर ध्यान दें।

(S-1) $HCl(g) + 25\ aq. \rightarrow HCl.25\ aq.$
$\Delta H = -72.03\ kJ\ /\ mol$

(S-2) $HCl(g) + 40\ aq. \rightarrow HCl.40\ aq.$
$\Delta H = -72.79\ kJ\ /\ mol$

(S-3) $HCl(g) + \infty\ aq. \rightarrow HCl.\ \infty\ aq.$
$\Delta H = -74.85\ kJ\ /\ mol$

ΔH के मान यह प्रदर्शित करते हैं कि विलयन-एन्थैल्पी की सामान्य निर्भरता विलयन की मात्रा होती है। जैसे-जैसे विलयन की अधिक मात्रा इस्तेमाल की जाती है, विलयन-एन्थैल्पी सीमान्त मान तक पहुँचती जाती है यानि अनन्त मात्रा तक तनुकरण वाला मान। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के लिए यह उपरोक्त समीकरण (S-3) में दिया गया ΔH का मान है।

© NCERT not to be republished

यदि हम दूसरे समीकरण (S-2) में से पहला समीकरण (S-1) घटा दें तो हमें प्राप्त होता है–

$$HCl.25\ aq. + 15\ aq. \rightarrow HCl.40\ aq.$$
$$\Delta H = [-72.79 - (-72.03)]\ kJ / mol$$
$$= -0.76\ kJ / mol$$

ΔH का यह मान (– 0.76 kJ/mol) तनुकरण की एन्थैल्पी है। यह वह ऊष्मा है जो विलयन में और अधिक विलायक मिलने पर वातावरण से ली जाती है। विलयन के तनुकरण की एन्थैल्पी विलयन की मूल सांद्रता और मिलाई गई विलायक की मात्रा पर निर्भर करती है।

6.6 स्वत:प्रवर्तिता

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम हमें किसी निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा एवं उस पर अथवा उसके द्वारा किए गए कार्य में संबंध बताता है। यह ऊष्मा के प्रवाह की दिशा पर कोई प्रतिबंध नहीं लगाता है, बल्कि ऊष्मा का प्रवाह उच्च ताप से निम्न ताप की ओर एकदिशीय होता है। वास्तव में प्राकृतिक रूप से होनेवाले सभी रासायनिक या भौतिक प्रक्रम एक ही दिशा की ओर जिसमें साम्य स्थापित हो, स्वत:प्रवर्तित होंगे। उदाहरण के लिए– एक गैस का उपलब्ध स्थान को भरने के लिए प्रसरण, कार्बन का ऑक्सीजन में जलकर कार्बन डाइऑक्साइड बनना आदि।

परंतु ऊष्मा ठंडी वस्तु से गरम वस्तु की ओर स्वत: नहीं बहेगी। एक पात्र में रखी गैस किसी कोने में स्वत: संकुचित नहीं होगी या कार्बन डाइऑक्साइड स्वत: कार्बन और ऑक्सीजन में परिवर्तित नहीं होगी। इसी प्रकार के अन्य स्वत:प्रक्रम एकदिशीय परिवर्तन दर्शाते हैं। अब प्रश्न उठता है कि स्वत: होनेवाले परिवर्तनों के लिए प्रेरक बल (Driving Force) क्या है? एक स्वत: प्रक्रम की दिशा कैसे निर्धारित होती है? इस खंड में हम इन प्रक्रमों के लिए मापदंड निर्धारित करेंगे कि ये संभव हो सकते हैं या नहीं।

पहले हमें समझना चाहिए कि स्वत:प्रवर्तित प्रक्रम क्या है? आप सामान्य रूप से सोच सकते हैं कि स्वत:प्रवर्तित रासायनिक अभिक्रिया वह है, जो अभिकारकों के संपर्क से तुरंत ही होने लगती है। हम ऑक्सीजन एवं हाइड्रोजन के संयोग की स्थिति को लेते हैं। इन गैसों को कमरे के ताप पर मिश्रित करके अनेक वर्षों तक बिना किसी उल्लेखनीय परिवर्तन के रखा जा सकता है। यद्यपि इनके मध्य अभिक्रिया हो रही है, परंतु बहुत ही धीमी गति से। इसे तब भी 'स्वत:प्रवर्तित अभिक्रिया' ही कहते हैं। अत: स्वत:प्रवर्तित प्रक्रम का अर्थ है किसी बाह्य साधन (Agency) की बिना सहायता के किसी प्रक्रम के होने की प्रवृत्ति होना। यद्यपि इससे अभिक्रिया या प्रक्रम के होने की दर का पता नहीं चलता है। स्वत:प्रवर्तित प्रक्रमों के दूसरे पहलू में हम देखते हैं कि ये स्वत: अपनी दिशा से उत्क्रमित नहीं हो सकते हैं। स्वत:प्रवर्तित प्रक्रमों के लिए हम संक्षेप में कह सकते हैं कि –

स्वत:प्रवर्तित प्रक्रम एक अनुत्क्रमणीय प्रक्रम होता है। यह किसी बाह्य साधन (Agency) के द्वारा ही उत्क्रमित किया जा सकता है।

(क) क्या एन्थैल्पी का कम होना स्वत:प्रवर्तिता की कसौटी है?

यदि हम ऐसी घटनाओं जैसे – पहाड़ी से जल गिरने या जमीन पर पत्थर गिरने की प्रक्रियाओं पर विचार करें, तब देखेंगे कि प्रक्रम की दिशा में निकाय की स्थितिज ऊर्जा में कमी होती है। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि एक रासायनिक अभिक्रिया उस दिशा में स्वत:प्रवर्तित होगी, जिस दिशा में ऊर्जा में कमी हो, जैसा ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं में होता है।

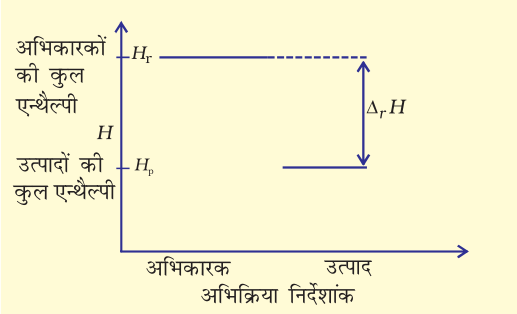
उदाहरण के लिए–

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow NH_3(g)\ ;$$
$$\Delta_r H^\ominus = -46.1\ kJ\ mol^{-1}$$

$$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow HCl\ (g)\ ;$$
$$\Delta_r H^\ominus = -92.32\ kJ\ mol^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)\ ;$$
$$\Delta_r H^\ominus = -285.8\ kJ\ mol^{-1}$$

किसी भी ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिए अभिकारकों से उत्पादों के बनने पर एन्थैल्पी में आई कमी को एक एन्थैल्पी आरेख (चित्र 6.10 (क)) से दर्शाया जा सकता है।



चित्र 6.10 (क) ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी-आरेख

© NCERT not to be republished

अब तक प्राप्त प्रमाणों के आधार पर हम यह अवधारणा बना सकते हैं कि किसी रासायनिक अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी में आई कमी उसका प्रेरक बल (Driving force) है।

अब हम निम्नलिखित अभिक्रियाओं पर विचार करते हैं–

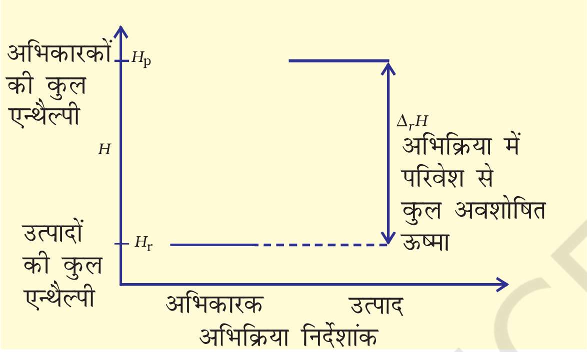
$\frac{1}{2}$ $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$;

$$\Delta_r H = +33.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

C (ग्रैफ़ाइट, s) + 2 S(l) → CS_2 (l);

$$\Delta_r H^\ominus +128.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ये अभिक्रियाएं स्वत:प्रवर्तित प्रक्रम एवं ऊष्माशोषी हैं। एन्थैल्पी में वृद्धि को एक एन्थैल्पी-आरेख द्वारा दर्शाया गया है (चित्र 6.10 (ख))



चित्र 6.10 (ख) ऊष्माशोषी अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी-आरेख

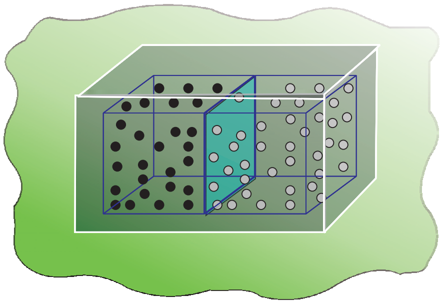
इन उदाहरणों से यह स्पष्ट होता है कि एन्थैल्पी में कमी स्वत:प्रवर्तिता के लिए एक प्रतिसहायक कारक है, परंतु यह सभी प्रक्रमों के लिए सत्य नहीं है।

(ख) एन्ट्रॉपी एवं स्वत:प्रवर्तिता

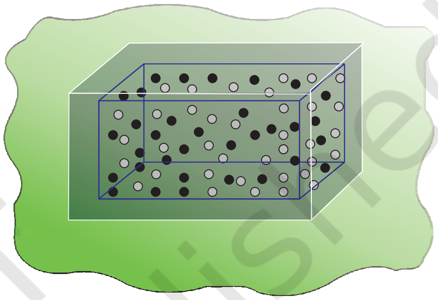
एक स्वत:प्रवर्तिता प्रक्रम दी गई दिशा में कैसे प्रेरित होती है? आइए, हम एक ऐसी स्थिति का अध्ययन करें, जिसमें $\Delta H = 0$, अर्थात् एन्थैल्पी में कोई परिवर्तन नहीं है, फिर भी अभिक्रिया या प्रक्रम स्वत:प्रेरित है।

हम एक बंद पात्र जो परिवेश से विलगित (Isolated) है, में दो गैसों को विसरित करते हैं, जैसा चित्र 6.11 में दर्शाया गया है।

दो गैसें A एवं B, जिन्हें क्रमश: काले एवं श्वेत बिंदुओं से दर्शाया गया है तथा एक विभाजक से पृथक् किया गया है (चित्र 6.11 क)। जब विभाजक हटाया जाता है (चित्र 6.11 ख), तब गैसें आपस में विसरित होने लगती हैं। कुछ समय पश्चात् विसरण पूर्ण हो जाता है।



(क)



(ख)

चित्र 6.11 दो गैसों का विसरण

अब हम इस प्रक्रम का अध्ययन करते हैं। विसरण से पूर्व यदि हम बाईं ओर के हिस्से से गैस के अणुओं को निकालते, तो निश्चित रूप से ये गैस A के होंगे। इसी प्रकार यदि हम दाईं ओर के हिस्से से अणु निकालते, तो ये गैस B के अणु होंगे। परंतु यदि विभाजक हटाने के बाद अणु निकाले जाएं, तो हम निश्चित तौर पर नहीं कह सकते हैं कि निकाला गया अणु गैस A का है या गैस B का। हम कह सकते हैं कि निकाय कम प्रागुक्त या अधिक अव्यवस्थित हो गया है।

अब हम दूसरी अवधारणा बनाते हैं: एक विलगित निकाय में निकाय की ऊर्जा में हमेशा अधिक अव्यवस्थित होने की प्रवृत्ति होती है। यह स्वत:प्रवर्तिता की एक कसौटी हो सकती है।

यहाँ हम एक अन्य ऊष्मागतिकी फलन की बात करते हैं, जिसे **'एन्ट्रॉपी S'** कहते हैं। उपरोक्त अव्यवस्था एन्ट्रॉपी की अभिव्यक्ति है। एक मानसिक दृश्य बनाने के लिए एक व्यक्ति सोच सकता है कि एन्ट्रॉपी किसी निकाय में अव्यवस्था का मापन है। एक विलगित निकाय में जितनी अधिक अव्यवस्था होगी, उतनी ही अधिक उसकी एन्ट्रॉपी होगी। जहाँ तक एक रासायनिक अभिक्रिया का प्रश्न है, एन्ट्रॉपी परिवर्तन परमाणुओं अथवा आयनों के एक पैटर्न (अभिक्रियक) में से दूसरे (उत्पाद) में पुन:

© NCERT not to be republished

व्यवस्थित होना है। यदि उत्पादों की संरचना क्रियाकारकों की संरचना से अधिक अव्यवस्थित होगी, तो एन्ट्रॉपी में परिणामत: वृद्धि होगी। एक रासायनिक अभिक्रिया में एन्ट्रॉपी में गुणात्मक परिवर्तन अभिक्रिया में प्रयुक्त पदार्थों की संरचना के आधार पर अनुमानित किया जाता है। संरचना में नियमितता के घटने का अर्थ है एन्ट्रॉपी का बढ़ना। एक पदार्थ के लिए ठोस अवस्था न्यूनतम एन्ट्रॉपी (सर्वाधिक नियमित) की अवस्था है, जबकि गैस अवस्था अधिकतम एन्ट्रॉपी की अवस्था है।

अब हम एन्ट्रॉपी को मात्रात्मक (Quantify) रूप देते हैं। अणुओं में ऊर्जा के वितरण से अव्यवस्था की गणना करने के लिए एक विधि सांख्यिकी है, जो इस पुस्तक की सीमा से परे हैं। दूसरी विधि इस अभिक्रिया में होने वाले ऊष्मा–परिवर्तनों से जोड़ने की विधि है, जो एन्ट्रॉपी को ऊष्मागतिकी फलन बनाती है। अन्य ऊष्मागतिकी फलनों, जैसे–आंतरिक ऊर्जा U या एन्थैल्पी H की तरह एन्ट्रॉपी भी एक ऊष्मागतिकी अवस्था फलन है। वह ΔS प्रक्रिया के पथ पर निर्भर नहीं होता।

जब भी किसी निकाय को ऊष्मा दी जाती है, तब यह आणविक गति को बढ़ाकर निकाय की अव्यवस्था बढ़ा देती है। **इस प्रकार ऊष्मा (q) निकाय में अव्यवस्था बढ़ाने का प्रभाव रखती है।** क्या हम ΔS को q से संबंधित सकते हैं? अनुभव दर्शाता है कि ऊर्जा का वितरण उस ताप पर निर्भर करता है, जिसपर ऊष्मा दी जाती है। एक उच्च ताप के निकाय में निम्न ताप के निकाय की तुलना में अधिक अव्यवस्था होती है। अत: किसी निकाय का ताप उसके कणों की अनियमित गति का मापन है। निम्न ताप पर किसी निकाय को दी गई ऊष्मा उसी निकाय को उच्च ताप पर दी गई उतनी ही ऊष्मा की तुलना में अधिक अव्यवस्था का कारण बनती है। इससे पता चलता है कि एन्ट्रॉपी परिवर्तन ताप के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

उत्क्रमणीय प्रक्रमों के लिए हम ΔS को q एवं ताप T से इस प्रकार संबंधित कर सकते हैं:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \qquad (6.18)$$

किसी स्वत: प्रवर्तित प्रक्रम के लिए निकाय एवं परिवेश का कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन (ΔS_{total}) निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जा सकता है।

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{system} + \Delta S_{surr} > 0 \qquad (6.19)$$

जब एक निकाय साम्यावस्था में हो, तो एन्ट्रॉपी अधिकतम होती है एवं एन्ट्रॉपी में परिवर्तन $\Delta S = 0$ है।

हम कह सकते हैं कि एक स्वत:प्रवर्तित प्रक्रम की एन्ट्रॉपी में वृद्धि तब तक होती रहती है, जब तक यह अधिकतम न हो जाए साम्यावस्था पर एन्ट्रॉपी में परिवर्तन शून्य होता है। चूँकि एन्ट्रॉपी एक अवस्था गुण है, अत: एक उत्क्रमणीय प्रक्रम के दौरान हम एन्ट्रॉपी–परिवर्तन की गणना निम्नलिखित समीकरण से हम कर सकते हैं–

$$\Delta S_{sys} = \frac{q_{sys,rev}}{T}$$

हम जानते हैं कि समतापीय परिस्थितियों में उत्क्रमणीय एवं अनुत्क्रमणीय–दोनों प्रक्रमों के लिए $\Delta U = 0$ होता है, परंतु ΔS_{total} अर्थात् ($\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$) अनुत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए शून्य नहीं है। इस प्रकार ΔU, अनुत्क्रमणीय एवं उत्क्रमणीय प्रक्रम में विभेद नहीं करती है, जबकि ΔS विभेद करती है।

उदाहरण 6.10

बताइए कि निम्नलिखित में से किसमें एन्ट्रॉपी बढ़ती / घटती है–

(i) एक द्रव का ठोस अवस्था में परिवर्तन होता है।

(ii) एक क्रिस्टलीय ठोस का ताप 0 K से 115 K तक बढ़ाया जाता है।

(iii) $2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

हल

(i) ठोस अवस्था में परिवर्तन होने के बाद अणु व्यवस्थित अवस्था प्राप्त करते हैं, अत: एन्ट्रॉपी घटती है।

(ii) ताप 0 K पर सभी अणु स्थिर होते हैं। अत: एन्ट्रॉपी न्यूनतम होती है। यदि ताप 115 K तक बढ़ाया जाए, तब अणु गति करना आरंभ कर देते हैं एवं अपनी साम्यावस्था से दोलन करते हैं और निकाय अधिक अव्यवस्थित हो जाता है। अत: एन्ट्रॉपी बढ़ जाती है।

(iii) अभिकारक $NaHCO_3$ ठोस है एवं इसकी एन्ट्रॉपी कम है। उत्पादों में एक ठोस और दो गैसें हैं। अत: उत्पाद उच्च एन्ट्रॉपी की स्थिति का प्रतिनिधित्व करते हैं।

(iv) यहाँ एक अणु दो परमाणु देता है, अर्थात् कणों की संख्या बढ़ती है, जो अधिक अव्यवस्था की ओर ले जाती है। H परमाणुओं के दो मोल हाइड्रोजन अणु के एक मोल की तुलना में अधिक एन्ट्रॉपी रखते हैं।

© NCERT not to be republished

उदाहरण 6.11

लोहे के ऑक्सीकरण

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$$

एन्ट्रॉपी परिवर्तन $-549.4\ JK^{-1}\ mol^{-1}$ है (298 K ताप पर)

इस अभिक्रिया में एन्ट्रॉपी परिवर्तन ऋणात्मक होने के उपरांत भी अभिक्रिया स्वत: प्रवर्तित क्यों है?

(इस अभिक्रिया के लिए
$\Delta_r H^\ominus = -1648 \times 10^3\ J\ mol^{-1}$)

हल

एक अभिक्रिया की स्वत:प्रवर्तिता

$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$ के आधार पर होती है। ΔS_{surr} की गणना करने के लिए हमें परिवेश द्वारा अवशोषित ऊष्मा पर विचार करना होगा, जो $-\Delta_r H^\ominus$ के तुल्य है। T ताप पर परिवेश की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन है $\Delta S_{surr} = \frac{-\Delta_r H^\ominus}{T}$ (स्थिर दाब पर)

$$= -\frac{(-1648 \times 10^3\ J\ mol^{-1})}{298\ K}$$

$$= 5530\ JK^{-1} mol^{-1}$$

अत: अभिक्रिया के लिए कुल एन्ट्रॉपी-परिवर्तन

$$\Delta_r S_{total} = 5530\ JK^{-1} mol^{-1} + (-549.4\ JK^{-1} mol^{-1})$$

$$= 4980.6\ JK^{-1} mol^{-1}$$

इससे प्रकट होता है कि अभिक्रिया स्वत:प्रवर्तित है।

(ग) गिब्ज़ ऊर्जा एवं स्वत:प्रवर्तिता

हम देख चुके हैं कि किसी निकाय के लिए एन्ट्रॉपी में कुल परिवर्तन ΔS_{total} किसी प्रक्रम की स्वत:प्रवर्तिता का निर्णय करता है। परंतु अधिकांश रासायनिक अभिक्रियाएँ बंद निकाय या खुले निकाय की श्रेणी में आती हैं। अत: अधिकांश अभिक्रियाओं में एन्ट्रॉपी एवं एन्थैल्पी – दोनों में परिवर्तन आते हैं। पूर्व खंड में की गई विवेचना से यह स्पष्ट है कि न तो केवल एन्थैल्पी में कमी और न ही एन्ट्रॉपी में वृद्धि स्वत: प्रवर्तित प्रक्रमों की दिशा निर्धारित कर सकती है।

इस प्रयोजन हेतु हम एक नए ऊष्मागतिकी फलन गिब्ज़ ऊर्जा या गिब्ज़ फलन G को इस प्रकार परिभाषित करते हैं–

$$G = H - TS \qquad (6.20)$$

गिब्ज़ ऊर्जा, G एक विस्तीर्ण एवं अवस्था गुण है।

निकाय की गिब्ज़ ऊर्जा में परिवर्तन ΔG_{sys} को इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$$\Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} - S_{sys}\Delta T$$

स्थिर ताप पर $\Delta T = 0$

$$\therefore \Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}$$

सामान्यतया पादांक (subscript) निकाय को छोड़ते हुए समीकरण को इस प्रकार लिखते हैं–

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (6.21)$$

इस प्रकार गिब्ज़ ऊर्जा में परिवर्तन = एन्थैल्पी में परिवर्तन – तापमान × एन्ट्रॉपी में परिवर्तन यह समीकरण 'गिब्ज़ समीकरण' के रूप में जाना जाता है, जो रसायन शास्त्र के अति महत्त्वपूर्ण समीकरणों में से एक है। यहाँ हमने स्वत:प्रवर्तिता के लिए दोनों पदों को साथ-साथ लिया है : ऊर्जा (ΔH के पदों में) एवं एन्ट्रॉपी ΔS (अव्यवस्था का मापन)। जैसा पूर्व में बताया गया है। विमीय आधार पर विश्लेषण करने पर हम पाते हैं कि ΔG की इकाई ऊर्जा की इकाई होती है, क्योंकि ΔH एवं $T\Delta S$ दोनों ऊर्जा पद हैं [चूँकि $T\Delta S = (K)\ (J/K) = J$]

अब हम विचार करते हैं कि ΔG किस प्रकार अभिक्रिया की स्वत:प्रवर्तिता से संबंधित है।

हम जानते हैं कि $\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$

यदि निकाय, परिवेश के साथ तापीय साम्य में है, तो परिवेश का ताप, निकाय के ताप के समान ही होगा। अत: परिवेश की एन्थैल्पी में वृद्धि निकाय की एन्थैल्पी में कमी के तुल्य होगी।

अत : परिवेश की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन

$$\Delta S_{surr} = \frac{\Delta H_{surr}}{T} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \left(-\frac{\Delta H_{sys}}{T}\right)$$

उपरोक्त समीकरण को पुन: व्यवस्थित करने पर

$$T\Delta S_{total} = T\Delta S_{sys} - \Delta H_{sys}$$

स्वत: प्रक्रम के लिए $\Delta S_{total} > 0$ अत:

© NCERT not to be republished

$$-\left(\Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}\right) > 0$$

समीकरण 6.21 का उपयोग करने पर उपरोक्त समीकरण इस प्रकार लिखी जा सकती है–

$$-\Delta G > 0$$

$$\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \qquad (6.22)$$

ΔH_{sys} अभिक्रिया की एन्थैल्पी में परिवर्तन है $T\Delta S$ वह ऊर्जा है, जो उपयोगी कार्य के लिए उपलब्ध नहीं है। इस प्रकार ΔG उपयोगी कार्य के लिए नेट ऊर्जा है एवं इस प्रकार 'मुक्त ऊर्जा' का मापन है। इस कारण इसे अभिक्रिया की मुक्त ऊर्जा भी कहा जाता है।

ΔG स्थिर दाब एवं ताप पर स्वत:प्रवर्तिता की कसौटी है।

(i) यदि ΔG ऋणात्मक (< 0) है, तब प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित होता है।

(ii) यदि ΔG धनात्मक (> 0) तब प्रक्रम अस्वतः प्रवर्तित होगा।

टिप्पणी– यदि अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन धनात्मक हो एवं एन्ट्रॉपी परिवर्तन भी धनात्मक हो, तो अभिक्रिया तभी स्वतः होगी, जब $T\Delta S$ का मान ΔH के मान से अधिक हो जाए। यह दो प्रकार से हो सकता है– (क) धनात्मक एन्ट्रॉपी परिवर्तन कम हो, तो इस स्थिति में T अधिक होना चाहिए। (ख) धनात्मक एन्ट्रॉपी परिवर्तन अधिक हो, तो इस स्थिति में T कम होना चाहिए। पहले वाला कारण यह बताता है कि अधिकांश अभिक्रियाएं उच्च ताप पर क्यों संपादित की जाती हैं। सारणी 6.4 में अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवर्तिता पर ताप के प्रभाव को संक्षेपित (Summarise) किया गया है।

(घ) एन्ट्रॉपी और ऊष्मागतिकी का दूसरा नियम

हम जानते हैं कि किसी विलगित निकाय के लिए ऊर्जा परिवर्तन निश्चित रहता है। इसलिए, इस प्रकार के निकाय में एन्ट्रॉपी का बढ़ना स्वतः परिवर्तन की स्वाभाविक दिशा बतलता है। वास्तव में यह ऊष्मागतिकी का दूसरा नियम है। प्रथम नियम के समान दूसरे नियम को भी विभिन्न प्रकार से लिखा जा सकता है। ऊष्मागतिकी का दूसरा नियम स्पष्ट करता है कि स्वतः प्रवर्ती ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाएँ इतनी आम क्यों होती हैं। ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं से निकली ऊर्जा वातवरण में अव्यवस्था बढ़ा देती है और कुल मिलाकर एन्ट्रॉपी परिवर्तन धनात्मक होता है जो अभिक्रिया को स्वतः प्रवर्तित बना देता है।

(च) निरपेक्ष एन्ट्रॉपी और ऊष्मागतिकी का तीसरा नियम

किसी पदार्थ के अणु सीधी रेखा में किसी भी ओर गति कर सकते हैं, वह लट्टू की तरह घूर्णन कर सकते हैं और अणुओं के आबंध खिंच और सिकुड़ सकते हैं। अणुओं की यह गतियाँ क्रमशः स्थानान्तरण गति, घूर्णनी गति एवं कंपमान गति कहलाती हैं। जब निकाय का तापमान बढ़ता है तो यह गतियाँ अधिक उग्र हो जाती हैं और एन्ट्रॉपी बढ़ जाती है। दूसरी ओर जब ताप घटाया जाता है तो एन्ट्रॉपी कम हो जाती है। **किसी शुद्ध क्रिस्टलित पदार्थ का ताप जैसे-जैसे परम शून्य की ओर बढ़ता है वैसे-वैसे एन्ट्रॉपी भी शून्य की ओर बढ़ती है। इसे ऊष्मागतिकी का तीसरा नियम कहते हैं।** ऐसा इसलिए होता है क्योंकि परम शून्य पर क्रिस्टल में संपूर्ण क्रम होता है। यह कथन केवल शुद्ध क्रिस्टलित ठोसों तक सीमित है क्योंकि सैद्धांतिक तर्क और प्रायोगिक प्रमाण दर्शाते हैं कि विलयनों और अतिशीतलित द्रवों की एन्ट्रॉपी 0 K पर शून्य नहीं होती। तीसरे नियम का महत्व इसलिए है कि यह केवल ऊष्मीय आंकड़ों के आधार पर शुद्ध पदार्थों के निरपेक्ष एन्ट्रॉपी मान परिकलित करने में सहायक होता है। शुद्ध पदार्थ के लिए यह 0 K से 298 K तक $\frac{q_{rev}}{T}$ वृद्धियों को जोड़ कर प्राप्त किया जा सकता है। मानक एन्ट्रॉपियाँ हेस–नियम प्रकार के परिकलन द्वारा मानक एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित करने के लिए इस्तेमाल की जा सकती हैं।

6.7 गिब्ज़ ऊर्जा–परिवर्तन एवं साम्यावस्था

हम देख चुके हैं कि इस प्रकार मुक्त ऊर्जा का चिह्न एवं परिमाण–अभिक्रिया के बारे में निम्नलिखित जानकारी देता है–

(i) रासायनिक अभिक्रिया की स्वत:प्रवर्तिता का पूर्वानुमान।

(ii) रासायनिक अभिक्रिया से प्राप्त हो सकने वाले उपयोगी कार्य का पूर्वानुमान।

अब तक हम अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में मुक्त ऊर्जा परिवर्तनों पर विचार कर चुके हैं। अब हम उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में मुक्त ऊर्जा–परिवर्तन की जाँच करते हैं।

© NCERT not to be republished

'उत्क्रमणीयता' में ऊष्मागतिकी एक विशेष परिस्थिति है, जिसमें एक प्रक्रम को इस प्रकार किया जाता है कि निकाय हमेशा अपने परिवेश से पूर्णतः साम्य में रहे। रासायनिक अभिक्रियाओं के संदर्भ में 'उत्क्रमणीयता' का अर्थ है कि एक रासायनिक अभिक्रिया दोनों दिशाओं में साथ-साथ चल सकती है, जिससे कि साम्य स्थापित हो सके। इससे प्रतीत होता है कि अभिक्रिया दोनों दिशाओं में मुक्त ऊर्जा में कमी के साथ चल सके, जो असंभव प्रतीत होता है। यह तभी संभव है, जब साम्यावस्था में निकाय की मुक्त ऊर्जा न्यूनतम हो। यदि ऐसा नहीं हो, तो निकाय स्वतः ही कम मुक्त ऊर्जा की स्थिति में परिवर्तित हो जाएगा।

अतः साम्य के लिए कसौटी है–

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

$$\Delta_r G = 0$$

किसी अभिक्रिया, जिसमें सभी अभिकारक एवं उत्पाद मानक अवस्था में हों, तो गिब्ज़ ऊर्जा $\Delta_r G^\ominus$, साम्यावस्था स्थिरांक से निम्नलिखित समीकरण द्वारा संबंधित होती है–

$$0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K$$

अथवा $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$

अथवा $\Delta_r G^\ominus = -2.303\, RT \log K$ (6.23)

हम यह भी जानते हैं कि

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = -RT \ln K \quad (6.24)$$

प्रबल ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए $\Delta_r H^\ominus$ का मान अधिक एवं धनात्मक होता है। इन परिस्थितियों में K का मान 1 से बहुत कम होगा एवं अभिक्रिया में अधिक उत्पाद बनाने की प्रवृत्ति नहीं होगी। ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं में $\Delta_r H^\ominus$ का मान अधिक ज्यादा एवं ऋणात्मक होगा तथा $\Delta_r G^\ominus$ का मान अधिक एवं ऋणात्मक संभावित है। इन परिस्थितियों में K का मान 1 से बहुत अधिक होगा। हम प्रबल ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए उच्च K की आशा कर सकते हैं एवं अभिक्रिया लगभग पूर्ण हो सकती है। $\Delta_r G^\ominus$ का मान $\Delta_r S^\ominus$ के मान पर भी निर्भर करता है। यदि अभिक्रिया में एन्ट्रॉपी परिवर्तन को भी ध्यान में रखा जाए, तब K का मान या अभिक्रिया की सीमा इस बात से प्रभावित होगी कि $\Delta_r S^\ominus$ का मान धनात्मक या ऋणात्मक है।

समीकरण (6.24) का प्रयोग करने पर

(i) $\Delta H^\ominus$ एवं $\Delta S^\ominus$ के मापन से $\Delta G^\ominus$ का मान अनुमानित करके, किसी भी ताप पर किफायती रूप से उत्पादों की प्राप्ति के लिए K के मान की गणना की जा सकती है।

(ii) यदि प्रयोगशाला में K सीधा ही माप लिया जाए, तो किसी भी अन्य ताप पर $\Delta G^\ominus$ के मान की गणना की जा सकती है।

उदाहरण 6.12

298 K पर ऑक्सीजन के ओज़ोन में रूपांतरण $\frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow O_3(g)$ के लिए $\Delta_r G^\ominus$ के मान की गणना कीजिए। इस अभिक्रिया के लिए K_p का मान 2.47×10^{-29} है।

हल

हम जानते हैं कि $\Delta_r G^\ominus = -2.303\, RT \log K_p$ एवं R $= 8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$

अतः

$\Delta_r G^\ominus =$

$-2.303\ (8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1})$

$\times\ (298\ K)\ (\log 2.47 \times 10^{-29})$

$= 163000\ J\ mol^{-1}$

$= 163\ kJ\ mol^{-1}$

तालिका 6.4 अभिक्रिया की स्वतःप्रवर्तिता पर ताप का प्रभाव

$\Delta_r H^\ominus$	$\Delta_r S^\ominus$	$\Delta_r G^\ominus$	वर्णन*
–	+	–	सभी ताप पर अभिक्रिया स्वतःप्रवर्तित
–	–	– (निम्न ताप पर)	निम्न ताप पर अभिक्रिया स्वतःप्रवर्तित
–	–	+ (उच्च ताप पर)	उच्च ताप पर अभिक्रिया अस्वतःप्रवर्तित
+	+	+ (निम्न ताप पर)	निम्न ताप पर अभिक्रिया अस्वतःप्रवर्तित
+	+	– (उच्च ताप पर)	उच्च ताप पर अभिक्रिया स्वतःप्रवर्तित
+	–	+ (सभी ताप पर)	सभी ताप पर अभिक्रिया अस्वतःप्रवर्तित

* *पद निम्न ताप एवं उच्च ताप तुलनात्मक हैं। किसी विशेष अभिक्रिया के लिए उच्च ताप औसत कमरे का ताप भी हो सकता है।*

© NCERT not to be republished

उदाहरण 6.13

निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए 298 K पर साम्य स्थिरांक का मान ज्ञात कीजिए–

$$2NH_3(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons NH_2CONH_2(aq) + H_2O(l)$$

दिए गए ताप पर मानक गिब्ज़ ऊर्जा $\Delta_r G^{\ominus}$ का मान $-13.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ है।

हल

हम जानते हैं कि $\log K = \dfrac{-\Delta_r G^{\ominus}}{2.303RT}$

$$= \frac{(-13.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{2.303(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298\text{K})}$$

$= 2.38$

$K = \text{antilog } 2.38 = 2.4 \times 10^2$

उदाहरण 6.14

60^0C ताप पर डाइनाइट्रोजन टेट्राक्साइड 50% वियोजित होता है। एक वायुमंडलीय दाब एवं इस ताप पर मानक मुक्त ऊर्जा–परिवर्तन की गणना कीजिए।

हल

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

यदि N_2O_4 50% वियोजित होता है, तो दोनों पदार्थों का मोल अंश होगा–

$$x_{N_2O_4} = \frac{1-0.5}{1+0.5}; \; x_{NO_2} = \frac{2 \times 0.5}{1+0.5}$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{0.5}{1.5} \times 1 \text{ atm}, \; p_{NO_2} = \frac{1}{1.5} \times 1 \text{ atm}$$

साम्य स्थिरांक

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{1.5}{(1.5)^2 (0.5)}$$

$= 1.33$ atm.

चूँकि

$\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K_p$

$\Delta_r G^{\ominus} = (-8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (333 \text{ K}) \times (2.303) \times (0.1239) = -763.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

सारांश

ऊष्मागतिकी रासायनिक एवं भौतिक प्रक्रमों में ऊर्जा–परिवर्तन से संबंध रखती है। यह इन परिवर्तनों का मात्रात्मक अध्ययन करने तथा उपयोगी अनुमान लगाने में हमें सहायता करती है। इन कार्यों के लिए हम ब्रह्मांड को निकाय एवं परिवेश में विभाजित करते हैं। रासायनिक एवं भौतिक प्रक्रम ऊष्मा (q) उत्सर्जन या अवशोषण के साथ होते हैं, जिसका कुछ भाग कार्य (w) में बदला जा सकता है। ये राशियाँ **ऊष्मागतिक के प्रथम नियम** $\Delta U = q + w$ द्वारा संबंधित होती हैं। ΔU प्रारंभिक एवं अंतिम अवस्था पर निर्भर करता है तथा U अवस्था फलन है, जबकि q एवं w पथ पर निर्भर करते हैं तथा अवस्था फलन नहीं है। हम q एवं w के लिए चिह्न परिपाटी का पालन करते हैं, यदि इन्हें निकाय को दिया जाए तो इन्हें धनात्मक चिह्न देते हैं,हम ऊष्मा के एक निकाय से दूसरे निकाय में स्थानांतरण का मापन कर सकते हैं, जिससे ताप में परिवर्तन होता है। तापमान में वृद्धि का मान पदार्थ की ऊष्माधारिता (C) पर निर्भर करता है। अत: अवशोषित या उत्सर्जित ऊष्मा $q = C\Delta T$ होता है। यदि गैस का प्रसरण होता हो, तो कार्य का मापन $W = -p_{ex}\Delta V$ से करते हैं। उत्क्रमणीय प्रक्रम में आयतन के अत्यणु परिवर्तन के लिए $p_{ex} = p$ का मान रख सकते हैं। अत: $W_{rev} = -pdV$ इस अवस्था में हम गैस समीकरण $pV = nRT$ का प्रयोग कर सकते हैं।

स्थिर आयतन पर $w = 0$ तब $\Delta U = q_v$ अर्थात् यह स्थिर आयतन पर स्थानांतरित ऊष्मा है। परंतु रासायनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन के लिए हम सामान्यतया स्थिर दाब लेते हैं। हम एक ओर अवस्था–फलन **एन्थैल्पी** को परिभाषित करते हैं।

© NCERT not to be republished

एन्थैल्पी-परिवर्तन $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$ का मापन सीधे स्थिर दाब पर ऊष्मा-परिवर्तन से किया जा सकता है, यहाँ $\Delta H = q_p$ है।

एन्थैल्पी-परिवर्तनों के कई प्रकार हैं। प्रावस्था परिवर्तन (जैसे–गलन, वाष्पीकरण एवं ऊर्ध्वपातन) सामान्यतया स्थिर ताप पर होते हैं, जिन्हें धनात्मक एन्थैल्पी-परिवर्तन से अभिलक्षित किया जाता है। विरचन एन्थैल्पी, दहन एन्थैल्पी एवं अन्य एन्थैल्पियों में परिवर्तन **हेस के नियम** का उपयोग करके ज्ञात किए जा सकते हैं। रासायनिक अभिक्रियाओं में एन्थैल्पी-परिवर्तन

$$\Delta_r H = \sum_f \left(a_i \Delta_f H_{\text{products}}\right) - \sum_i \left(b_i \Delta_f H_{\text{reactions}}\right)$$

गैसीय अवस्था में $\Delta_r H^\ominus = \sum$ (अभिकारकों की आबंध ऊर्जा) $-\sum$ (उत्पादों की आबंध ऊर्जा)

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम रासायनिक अभिक्रिया की दिशा के बारे में हमें निर्देशित नहीं करता, अर्थात् यह नहीं बताता कि रासायनिक अभिक्रिया का प्रेरक बल क्या है। विलगित निकाय के लिए $\Delta U = 0$ है। अतः हम इस कार्य के लिए दूसरा अवस्था-फलन, S, एन्ट्रॉपी परिभाषित करते हैं। **एन्ट्रॉपी** अव्यवस्था का मापन है। एक स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम के लिए कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन धनात्मक होता है। एक विलगित निकाय के लिए $\Delta U = 0, \Delta S > 0$ है। अतः एन्ट्रॉपी परिवर्तन स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम को विभेदित करता है, जबकि ऊर्जा परिवर्तन नहीं करता। उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन-समीकरण $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ से ज्ञात किया जा सकता है। $\frac{q_{rev}}{T}$ पथ पर निर्भर नहीं करता है।

चूँकि अधिकांश रासायनिक अभिक्रियाएं स्थिर दाब पर होती हैं, अतः हम दूसरा अवस्था-फलन **गिब्ज़ ऊर्जा** G परिभाषित करते हैं, जो निकाय के एन्ट्रॉपी एवं एन्थैल्पी परिवर्तनों से समीकरण $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ द्वारा संबंधित है।

स्वतःप्रवर्तित प्रक्रम के लिए $\Delta G_{sys} < 0$ एवं साम्यावस्था पर $\Delta G_{sys} = 0$

मानक गिब्ज़ ऊर्जा-परिवर्तन साम्य स्थिरांक से $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$ समीकरण से संबंधित है।

इसकी सहायता से $\Delta_r G^\ominus$ ज्ञात होने पर K का मान ज्ञात किया जा सकता है। $\Delta_r G^\ominus$ का मान समीकरण $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$ से ज्ञात किया जा सकता है। समीकरण में ताप एक महत्त्वपूर्ण कारक है। धनात्मक एन्ट्रॉपी परिवर्तनवाली कई अभिक्रियाएं, जो कम ताप पर अस्वतः प्रवर्तित हों, उन्हें उच्च ताप पर स्वतःप्रवर्तित बनाया जा सकता है।

अभ्यास

6.1 सही उत्तर चुनिए–

ऊष्मागतिकी अवस्था फलन एक राशि है,

(i) जो ऊष्मा-परिवर्तनों के लिए प्रयुक्त होती है।

(ii) जिसका मान पथ पर निर्भर नहीं करता है।

(iii) जो दाब-आयतन कार्य की गणना करने में प्रयुक्त होती है।

(iv) जिसका मान केवल ताप पर निर्भर करता है।

6.2 एक प्रक्रम के रूद्धोष्म परिस्थितियों में होने के लिए–

(i) $\Delta T = 0$ (ii) $\Delta p = 0$

(iii) $q = 0$ (iv) $w = 0$

© NCERT not to be republished

6.3 सभी तत्त्वों की एन्थैल्पी उनकी संदर्भ-अवस्था में होती है–

(i) इकाई (ii) शून्य

(iii) < 0 (iv) सभी तत्त्वों के लिए भिन्न होती है।

6.4 मेथेन के दहन के लिए $\Delta U^{\ominus}$ का मान $-X$ kJ mol^{-1} है। इसके लिए $\Delta H^{\ominus}$ का मान होगा–

(i) $= \Delta U^0$ (ii) $> \Delta U^0$

(iii) $< \Delta U^0$ (iv) $= 0$

6.5 मेथेन, ग्रैफाइट एवं डाइहाइड्रोजन के लिए 298 K पर दहन एन्थैल्पी के मान क्रमशः –890.3 kJ mol^{-1}, –393.5kJ mol^{-1} एवं –285.8 kJ mol^{-1} हैं। $CH_4(g)$ की विरचन एन्थैल्पी क्या होगी?

(i) –74.8 kJ mol^{-1} (ii) –52.27 kJ mol^{-1}

(iii) +74.8 kJ mol^{-1} (iv) +52.26 kJ mol^{-1}.

6.6 एक अभिक्रिया $A + B \rightarrow C + D + q$ के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन धनात्मक पाया गया। यह अभिक्रिया संभव होगी–

(i) उच्च ताप पर (ii) केवल निम्न ताप पर

(iii) किसी भी ताप पर नहीं (iv) किसी भी ताप पर

6.7 एक प्रक्रम में निकाय द्वारा 701 J ऊष्मा अवशोषित होती है एवं 394 J कार्य किया जाता है। इस प्रक्रम में आंतरिक ऊर्जा में कितना परिवर्तन होगा?

6.8 एक बम कैलोरीमीटर में $NH_2CN(s)$ की अभिक्रिया डाइऑक्सीजन के साथ की गई एवं ΔU का मान –742.7 KJ mol^{-1} पाया गया (298 K पर)। इस अभिक्रिया के लिए 298 K पर एन्थैल्पी परिवर्तन ज्ञात कीजिए–

$$NH_2CN(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow N_2(g) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

6.9 60.0 g ऐलुमिनियम का ताप 35°C से 55° C करने के लिए कितने किलो जूल ऊष्मा की आवश्यकता होगी? Al की मोलर ऊष्माधारिता 24 J mol^{-1} K^{-1} है।

6.10 10.0°C पर 1 मोल जल की बर्फ –10°C पर जमाने पर एन्थैल्पी-परिवर्तन की गणना कीजिए।

$\Delta_{fus}H = 6.03$ kJ mol^{-1} 0°C पर,

$C_p [H_2O(l)] = 75.3$ J mol^{-1} K^{-1}

$C_p [H_2O(s)] = 36.8$ J mol^{-1} K^{-1}

6.11 CO_2 की दहन एन्थैल्पी –393.5 kJ mol^{-1} है। कार्बन एवं ऑक्सीजन से 35.2 g CO_2 बनने पर उत्सर्जित ऊष्मा की गणना कीजिए।

6.12 CO(g), CO_2 (g), N_2O(g) एवं N_2O_4(g) की विरचन एन्थैल्पी क्रमशः -110,-393, 81 एवं 9.7 kJ mol^{-1}हैं। अभिक्रिया $N_2O_4(g) + 3CO(g) \rightarrow N_2O(g) + 3CO_2(g)$ के लिए Δ_rH का मान ज्ञात कीजिए।

6.13 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$; $\Delta_rH^{\ominus} = -92.4$ kJ mol^{-1} NH_3 गैस की मानक विरचन एन्थैल्पी क्या है?

6.14 निम्नलिखित आँकड़ों से $CH_3OH(l)$ की मानक-विरचन एन्थैल्पी ज्ञात कीजिए–

$$CH_3OH\ (l) + \frac{3}{2}\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)\ ;\ \Delta_rH^{\ominus} = -726\ kJ\ mol^{-1}$$

$$C(\text{ग्रैफाइट}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)\ ;\ \Delta_cH^{\ominus} = -393\ kJ\ mol^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)\ ;\ \Delta_fH^{\ominus} = -286\ kJ\ mol^{-1}.$$

6.15 $CCl_4(g) \rightarrow C(g) + 4Cl(g)$ अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी-परिवर्तन ज्ञात कीजिए एवं CCl_4 में $C-Cl$ की आबंध एन्थैल्पी की गणना कीजिए–

$\Delta_{vap}H^{\ominus}(CCl_4) = 30.5\ kJ\ mol^{-1}$.

$\Delta_f H^{\ominus}\ (CCl_4) = -135.5\ kJ\ mol^{-1}$.

$\Delta_a H^{\ominus}\ (C) = 715.0\ kJ\ mol^{-1}$, यहाँ $\Delta_a H^0$ कणन एन्थैल्पी है।

$\Delta_a H^{\ominus}\ (Cl_2) = 242\ kJ\ mol^{-1}$

6.16 एक विलगित निकाय के लिए $\Delta U = 0$, इसके लिए ΔS क्या होगा?

6.17 298 K पर अभिक्रिया $2A + B \rightarrow C$ के लिए

$\Delta H = 400\ kJ\,mol^{-1}$ एवं $\Delta S = 0.2\ kJ\ K^{-1}mol^{-1}$

ΔH एवं ΔS को ताप-विस्तार में स्थिर मानते हुए बताइए कि किस ताप पर अभिक्रिया स्वत: होगी?

6.18 अभिक्रिया $2Cl(g) \rightarrow Cl_2(g)$ के लिए ΔH एवं OSQ के चिह्न क्या होंगे?

6.19 अभिक्रिया $2A(g) + B(g) \rightarrow 2D\ (g)$ के लिए $\Delta U^{\ominus} = -10.5\ kJ$ एवं $\Delta S^{\ominus} = -44.1 JK^{-1}$ अभिक्रिया के लिए $\Delta G^{\ominus}$ की गणना कीजिए और बताइए कि क्या अभिक्रिया स्वत: प्रवर्तित हो सकती है?

6.20 300 पर एक अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक 10 है। $\Delta G^{\ominus}$ का मान क्या होगा? $R = 8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$

6.21 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के आधार पर $NO\,(g)$ के ऊष्मागतिकी स्थायित्व पर टिप्पणी कीजिए–

$$\frac{1}{2}\ N_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow NO(g); \quad \Delta_r H^{\ominus} = 90\ kJ\ mol^{-1}$$

$$NO(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow NO_2(g): \quad \Delta_r H^{\ominus} = -74\ kJ\ mol^{-1}$$

6.22 जब 1.00 मोल $H_2O(l)$ को मानक परिस्थितियों में विरचित जाता है, तब परिवेश के एन्ट्रॉपी-परिवर्तन की गणना कीजिए– $\Delta_f H^{\ominus} = -286\ kJ\ mol^{-1}$

© NCERT not to be republished

11084CH07

एकक 7

साम्यावस्था
EQUILIBRIUM

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप –

- भौतिक एवं रासायनिक प्रक्रियाओं में साम्य की गतिक प्रकृति को पहचान सकेंगे;
- भौतिक एवं रासायनिक प्रक्रियाओं के साम्य के नियम को व्यक्त कर सकेंगे;
- तथा साम्य के अभिलक्षणों को अभिव्यक्त कर सकेंगे;
- किसी दी गई अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक व्यंजक लिख सकेंगे;
- K_p एवं K_c के मध्य संबंध स्थापित कर सकेंगे;
- अभिक्रिया की साम्यावस्था को प्रभावित करनेवाले विभिन्न कारकों की व्याख्या कर सकेंगे;
- आरेनियस, ब्रान्स्टेड-लोरी एवं लूइस धारणाओं के आधार पर पदार्थों को अम्ल अथवा क्षारों में वर्गीकृत कर सकेंगे;
- अम्ल तथा क्षारों के सामर्थ्य की व्याख्या उनके आयनन स्थिरांकों के रूप में कर सकेंगे;
- वैद्युत् अपघट्य तथा समआयन की सांद्रता पर आयनन की मात्रा की निर्भरता की व्याख्या कर सकेंगे;
- हाइड्रोजन आयन की मोलर सांद्रता का pH स्केल के रूप में वर्णन कर सकेंगे;
- जल के आयनन एवं इसकी अम्ल तथा क्षार के रूप में दोहरी भूमिका का वर्णन कर सकेंगे;
- जल के आयनिक गुणनफल (K_w) तथा pK_w में विभेद कर सकेंगे;
- बफर विलयनों के उपयोग को समझ सकेंगे एवं
- विलेयता गुणनफल स्थिरांक की गणना कर सकेंगे।

अनेक जैविक एवं पर्यावरणीय प्रक्रियाओं में रासायनिक साम्य महत्त्वपूर्ण है। उदाहरणार्थ– हमारे फेफड़ों से मांसपेशियों तक O_2 के परिवहन एवं वितरण में O_2 अणुओं तथा हीमोग्लोबिन के मध्य साम्य की एक निर्णायक भूमिका है। इसी प्रकार CO अणुओं तथा हीमोग्लोबिन के मध्य साम्य CO की विषाक्तता का कारण बताता है।

जब किसी बंद पात्र में एक द्रव वाष्पित होता है, तो उच्च गतिज ऊर्जा वाले अणु द्रव की सतह से वाष्प प्रावस्था में चले जाते हैं तथा अनेक जल के अणु द्रव की सतह से टकराकर वाष्प प्रावस्था से द्रव प्रावस्था में समाहित हो जाते हैं। इस प्रकार द्रव एवं वाष्प के मध्य एक गतिज साम्य स्थापित हो जाता है, जिसके परिणामस्वरूप द्रव की सतह पर एक निश्चित वाष्प-दाब उत्पन्न होता है। जब जल का वाष्पन प्रारंभ हो जाता है, तब जल का वाष्प-दाब बढ़ने लगता है और अंत में स्थिर हो जाता है। ऐसी स्थिति में हम कहते हैं कि निकाय (System) में साम्यावस्था स्थापित हो गई है। यद्यपि यह साम्य स्थैतिक नहीं है तथा द्रव की सतह पर द्रव एवं वाष्प के बीच अनेक क्रियाकलाप होते रहते हैं। इस प्रकार साम्यावस्था पर वाष्पन की दर संघनन-दर के बराबर हो जाती है। इसे इस प्रकार दर्शाया जाता है

H_2O (द्रव) H_2O (वाष्प)

यहाँ दो अर्ध **तीर** इस बात को दर्शाते हैं कि दोनों दिशाओं में प्रक्रियाएँ साथ-साथ होती हैं तथा अभिक्रियकों एवं उत्पादों के साम्यावस्था पर मिश्रण को **'साम्य मिश्रण'** कहते हैं। भौतिक प्रक्रमों तथा रासायनिक अभिक्रियाओं दोनों में साम्यावस्था स्थापित हो सकती है। अभिक्रिया का तीव्र अथवा मंद होना उसकी प्रकृति एवं प्रायोगिक परिस्थितियों पर निर्भर करता है। जब स्थिर ताप पर एक बंद पात्र में अभिक्रियक क्रिया कर के उत्पाद बनाते हैं, तो उनकी सांद्रता धीरे-धीरे कम होती जाती है तथा उत्पादों की सांद्रता बढ़ती रहती है। किंतु कुछ समय पश्चात् न तो अभिक्रियकों के सांद्रण में और न ही उत्पादों के सांद्रण में कोई परिवर्तन होता है। ऐसी स्थिति में निकाय में **गतिक साम्य (Dynamic Equilibrium)** स्थापित हो जाता है तथा अग्र एवं पश्चगामी अभिक्रियाओं की दरें समान हो जाती हैं। इसी कारण इस अवस्था में अभिक्रिया-मिश्रण में उपस्थित विभिन्न घटकों के सांद्रण में कोई परिवर्तन नहीं

© NCERT not to be republished

होता है। इस आधार पर कि साम्यावस्था पहुँचने तक कितनी अभिक्रिया पूर्ण हो चुकी है, समस्त रासायनिक अभिक्रियाओं को निम्नलिखित तीन समूहों में वर्गीकृत किया जाता है–

(i) प्रथम समूह में वे अभिक्रियाएँ आती हैं, जो लगभग पूर्ण हो जाती हैं तथा अभिक्रियकों की सांद्रता नगण्य रह जाती है। कुछ अभिक्रियाओं में तो अभिक्रियकों की सांद्रता इतनी कम हो जाती है कि उनका परीक्षण प्रयोग द्वारा संभव नहीं हो पाता है।

(ii) द्वितीय समूह में वे अभिक्रियाएँ आती हैं, जिनमें बहुत कम मात्रा में उत्पाद बनते हैं तथा साम्यावस्था पर अभिक्रियकों का अधिकतर भाग अपरिवर्तित रह जाता है।

(iii) तृतीय समूह में उन अभिक्रियाओं को रखा गया है, जिनमें अभिक्रियकों एवं उत्पादों की सांद्रता साम्यावस्था में तुलना योग्य हो।

साम्यावस्था पर अभिक्रिया किस सीमा तक पूर्ण होती है यह उसकी प्रायोगिक परिस्थितियों जैसे–अभिक्रियकों की सांद्रता, ताप आदि) पर निर्भर करती है। उद्योग तथा प्रयोगशाला में परिचालन परिस्थितियों (Operational Conditions) का इष्टतमीकरण (Optimize) करना बहुत महत्त्वपूर्ण होता है, ताकि साम्यावस्था का झुकाव इच्छित उत्पाद की दिशा में हो। इस एकक में हम भौतिक तथा रासायनिक प्रक्रमों में साम्य के कुछ महत्त्वपूर्ण पहलुओं के साथ-साथ जलीय विलयन में आयनों के साम्य, जिसे **आयनिक साम्य** कहते हैं, को भी सम्मिलित करेंगे।

7.1 भौतिक प्रक्रमों में साम्यावस्था

भौतिक प्रक्रमों के अध्ययन द्वारा साम्यावस्था में किसी निकाय के अभिलक्षणों को अच्छी तरह समझा जा सकता है। प्रावस्था रूपांतरण प्रक्रम (Phase Transformation Processes) इसके सुविदित उदाहरण हैं। उदाहरणार्थ–

ठोस $\rightleftharpoons$ द्रव

द्रव $\rightleftharpoons$ गैस

ठोस $\rightleftharpoons$ गैस

7.1.1 ठोस-द्रव साम्यावस्था

पूर्णरूपेण रोधी (Insulated) थर्मस फ्लास्क में रखी बर्फ़ एवं जल (यह मानते हुए कि फ्लास्क में रखे पदार्थ एवं परिवेश में ऊष्मा का विनिमय नहीं होता है) 273 K तथा वायुमंडलीय दाब पर साम्यावस्था में होते हैं। यह निकाय रोचक अभिलक्षणों को दर्शाता है। हम यहाँ देखते हैं कि समय के साथ-साथ बर्फ तथा जल के द्रव्यमानों का कोई परिवर्तन नहीं होता है तथा ताप स्थिर रहता है, परंतु साम्यावस्था स्थैतिक नहीं है। बर्फ़ एवं जल के मध्य अभी भी तीव्र प्रतिक्रियाएँ होती हैं। द्रव जल के अणु बर्फ से टकराकर उसमें समाहित हो जाते हैं तथा बर्फ़ के कुछ अणु द्रव प्रावस्था में चले जाते हैं। बर्फ एवं जल के द्रव्यमानों में कोई परिवर्तन नहीं होता है, क्योंकि जल-अणुओं की बर्फ से जल में स्थानांतरण की दर तथा जल से बर्फ में स्थानांतरण की दर 273 K और एक वायुमंडलीय दाब पर बराबर होती है।

यह स्पष्ट है कि बर्फ एवं जल केवल किसी विशेष ताप एवं दाब पर ही साम्यावस्था में होते हैं। **वायुमंडलीय दाब पर किसी शुद्ध पदार्थ के लिए वह ताप, जिसपर ठोस एवं द्रव प्रावस्थाएँ साम्यावस्था में होती हैं, पदार्थ का 'मानक गलनांक' या 'मानक हिमांक' कहलाता है।** यह निकाय दाब के साथ केवल थोड़ा-सा ही परिवर्तित होता है। इस प्रकार यह निकाय गतिक साम्यावस्था में होता है। इससे निम्नलिखित निष्कर्ष प्राप्त होते हैं –

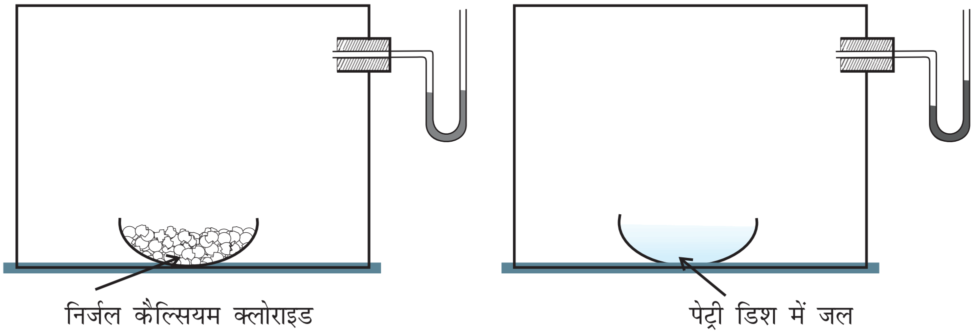
(i) दोनों विरोधी प्रक्रियाएँ साथ-साथ होती हैं।

(ii) दोनों प्रक्रियाएँ समान दर से होती हैं। इससे बर्फ़ एवं जल का द्रव्यमान स्थिर रहता है।

7.1.2 द्रव-वाष्प साम्यावस्था

इस तथ्य को निम्नलिखित प्रयोग के माध्यम से समझा जा सकता है। एक U आकार की नलिका, जिसमें पारा भरा हो (मैनोमीटर), को एक काँच (या प्लास्टिक) के पारदर्शी बॉक्स से जोड़ देते हैं। बॉक्स में एक वाच ग्लास या पैट्री डिश में निर्जलीय कैल्सियम क्लोराइड (या फॉस्फोरस पेंटाऑक्साइड) जैसा जलशोषक रखकर बॉक्स की वायु को कुछ घंटों तक सुखाया जाता है। इसके पश्चात् जलशोषक को बाहर निकाल लिया जाता है। बॉक्स को एक तरफ टेढ़ाकर उसमें जलसहित एक वाच ग्लास (या पेट्री डीश) को शीघ्र रख दिया जाता है। मैनोमीटर को देखने पर पता चलता है कि कुछ समय पश्चात् इसकी दाईं भुजा में पारा धीरे-धीरे बढ़ता है और अंततः स्थिर हो जाता है, अर्थात् बॉक्स में दाब पहले बढ़ता है और फिर स्थिर हो जाता है। वाच ग्लास में लिये गए जल का आयतन भी कम हो जाता है (चित्र 7.1)। प्रारंभ में बॉक्स में जलवाष्प नहीं होती है या थोड़ी सी हो सकती है, किंतु जब जल का वाष्पन होने से गैसीय प्रावस्था में जल-अणुओं के बदलने के कारण वाष्प-दाब बढ़ जाता है, तब वाष्पन होने की दर स्थिर रहती है। समय के साथ-साथ दाब की वृद्धि-दर में कमी होने लगती है। जब साम्य स्थापित हो जाता है तो प्रभावी-वाष्पन नहीं होता है।

© NCERT not to be republished



चित्र 7.1: *स्थिर ताप पर जल की साम्यावस्था का वाष्प-दाब मापन*

इसका तात्पर्य यह है, कि जैसे-जैसे जल के अणुओं की संख्या गैसीय अवस्था में बढ़ने लगती है, वैसे-वैसे गैसीय अवस्था से जल के अणुओं की द्रव-अवस्था में संघनन की दर साम्यावस्था स्थापित होने तक बढ़ती रहती है। अर्थात्–

सामयावस्था पर : वाष्पन की दर $\rightleftharpoons$ संघनन की दर

H_2O (जल) $\rightleftharpoons$ H_2O (वाष्प)

साम्यावस्था में जल-अणुओं द्वारा उत्पन्न दाब किसी दिए ताप पर स्थिर रहता है, इसे जल का साम्य वाष्प दाब, (या जल का वाष्प-दाब) कहते हैं। द्रव का वाष्प-दाब ताप के साथ बढ़ता है। यदि यह प्रयोग मेथिल ऐल्कोहॉल, ऐसीटोन तथा ईथर के साथ दोहराया जाए, तो यह प्रेक्षित होता है कि इनके साम्य वाष्प-दाब विभिन्न होते हैं। अपेक्षाकृत उच्च वाष्प दाब वाला द्रव अधिक वाष्पशील होता है एवं उसका क्वथनांक कम होता है।

यदि तीन वाच-ग्लासों में ऐसीटोन, एथिल ऐल्कोहॉल एवं जल में प्रत्येक का 1 mL वायुमंडल में खुला रखा जाए तथा इस प्रयोग को एक गरम कमरे में इन द्रवों के भिन्न-भिन्न आयतनों के साथ दोहराया जाए तो हम यह पाएँगे कि इन सभी प्रयोगों में द्रव का पूर्ण वाष्पीकरण हो जाता है। पूर्ण वाष्पन का समय (i) द्रव की प्रकृति, (ii) द्रव की मात्रा तथा (iii) ताप पर निर्भर करता है। जब वाच ग्लास को वायुमंडल में खुला रखा जाता है। तो वाष्पन की दर तो स्थिर रहती है, परंतु वाष्प के अणु कमरे के पूरे आयतन में फैल जाते हैं। अत: वाष्प से द्रव-अवस्था में संघनन की दर वाष्पन की दर से कम होती है। इसके परिणामस्वरूप संपूर्ण द्रव वाष्पित हो जाता है। यह एक खुले निकाय का उदाहरण है। खुले निकाय में साम्यावस्था की स्थापना होना संभव नहीं है।

बंद पात्र में जल एवं जल-वाष्प एक वायुमंडलीय दाब (1.013 bar) तथा 100°C ताप पर साम्य स्थिति में हैं। 1.013 bar दाब पर जल का सामान्य क्वथनांक 100°C है। किसी शुद्ध द्रव के लिए एक वायुमंडलीय दाब (1.013 bar) पर वह ताप, जिसपर द्रव एवं वाष्प साम्यावस्था में हों, 'द्रव का सामान्य क्वथनांक' कहलाता है। **द्रव का क्वथनांक** वायुमंडलीय दाब पर निर्भर करता है। यह स्थान के उन्नतांश (ऊँचाई) पर भी निर्भर करता है। अधिक उन्नतांश पर **द्रव का क्वथनांक** घटता है।

7.1.3 ठोस-वाष्प साम्यावस्था

अब हम ऐसे निकायों पर विचार करेंगे, जहाँ ठोस वाष्प अवस्था में ऊर्ध्वपातित होते हैं। यदि हम आयोडीन को एक बंद पात्र में रखें, तो कुछ समय पश्चात् पात्र बैंगनी वाष्प से भर जाता है तथा समय के साथ-साथ रंग की तीव्रता में वृद्धि होती है। परंतु कुछ समय पश्चात् रंग की तीव्रता स्थिर हो जाती है। इस स्थिति में साम्यावस्था स्थापित हो जाती है। अत: ठोस आयोडीन ऊर्ध्वपातित होकर आयोडीन वाष्प देती है तथा साम्यावस्था को इस रूप में दर्शाया जा सकता है –

I_2 (ठोस) $\rightleftharpoons$ I_2 (वाष्प)

इस प्रकार के साम्य के अन्य उदाहरण हैं:

कपूर (ठोस) $\rightleftharpoons$ कपूर (वाष्प)

NH_4Cl (ठोस) $\rightleftharpoons$ NH_4Cl (वाष्प)

7.1.4 द्रव में ठोस अथवा गैस की घुलनशीलता-संबंधी साम्य

द्रवों में ठोस

हम अपने अनुभव से यह जानते हैं कि दिए गए जल की एक निश्चित मात्रा में सामान्य ताप पर लवण या चीनी की एक सीमित मात्रा ही घुलती है। यदि हम उच्च ताप पर चीनी की चाशनी बनाएं और उसे ठंडा करें, तो चीनी के क्रिस्टल पृथक् हो जाएंगे। किसी ताप पर दिए गए विलयन में यदि और अधिक विलेय न घुल सके, तो ऐसे विलयन को 'संतृप्त विलयन, (Saturated)

कहते हैं। विलेय की विलेयता ताप पर निर्भर करती है। संतृप्त विलयन में अणुओं की ठोस अवस्था एवं विलेय के विलयन में अणुओं के बीच गतिक साम्यावस्था रहती है।

चीनी (विलयन) $\rightleftharpoons$ चीनी (ठोस)

तथा साम्यावस्था में,

चीनी के घुलने की दर = चीनी के क्रिस्टलन की दर

रेडियोऐक्टिवतायुक्त चीनी की सहायता से उपरोक्त दरों एवं साम्यावस्था की गतिक प्रकृति को सिद्ध किया गया है। यदि हम रेडियोएक्टिवताहीन (Non-radioactive) चीनी के संतृप्त विलयन में रेडियोऐक्टिवता युक्त चीनी की कुछ मात्रा डाल दें, तो कुछ समय बाद हमें दोनों विलयन एवं ठोस चीनी, जिसमें प्रारंभ में रेडियोऐक्टिवता युक्त चीनी के अणु नहीं थे, किंतु साम्यावस्था की गतिक प्रकृति के कारण रेडियोऐक्टिवतायुक्त एवं रेडियोऐक्टिवताहीन चीनी के अणुओं का विनियम दोनों प्रावस्थाओं में होता है। इसलिए रेडियोऐक्टिव एवं रेडियोऐक्टिवतायुक्त चीनी अणुओं का अनुपात तब तक बढ़ता रहता है, जब तक यह एक स्थिर मान तक नहीं पहुँच जाता।

द्रवों में गैसें

जब सोडा-वाटर की बोतल खोली जाती है, तब उसमें घुली हुई कार्बन डाइऑक्साइड गैस की कुछ मात्रा तेजी से बाहर निकलने लगती है। भिन्न दाब पर जल में कार्बन डाइऑक्साइड की भिन्न विलेयता के कारण ऐसा होता है। स्थिर ताप एवं दाब पर गैस के अविलेय अणुओं एवं द्रव में घुले अणुओं के बीच साम्यावस्था स्थापित रहती है। उदाहरणार्थ–

CO_2 (गैस) $\rightleftharpoons$ CO_2 (विलयन में)

यह साम्यावस्था हेनरी के नियमानुसार है। जिसके अनुसार, **"किसी ताप पर दी एक गई मात्रा के विलायक में घुली हुई गैस की मात्रा विलायक के ऊपर गैस के दाब के समानुपाती होती है।"** ताप बढ़ने के साथ-साथ यह मात्रा घटती जाती है। CO_2 गैस को सोडा-वाटर की बोतल में अधिक दाब पर सीलबंद किया है। इस दाब पर गैस के बहुत अधिक अणु द्रव में विलेय हो जाते हैं। जैसे ही बोतल खोली जाती है। वैसे ही बोतल के द्रव की सतह पर दाब अचानक कम हो जाता है, जिससे जल में घुली हुई कार्बन डाइऑक्साइड निकलकर निम्न वायुमंडलीय दाब पर नई साम्यावस्था की ओर अग्रसर होती है। यदि सोडा-वाटर की इस बोतल को कुछ समय तक हवा में खुला छोड़ दिया जाए, तो इसमें से लगभग सारी गैस निकल जाएगी।

यह सामान्य रूप से कहा जा सकता है कि–

(i) ठोस $\rightleftharpoons$ द्रव, साम्यावस्था के लिए वायुमंडलीय दाब पर (1.013 bar) एक ही ताप (गलनांक) ऐसा होता है, जिसपर दोनों प्रावस्थाएँ पाई जाती हैं। यदि परिवेश से ऊष्मा का विनिमय न हो, तो दोनों प्रावस्थाओं के द्रव्यमान स्थिर होते हैं।

(i) वाष्प $\rightleftharpoons$ द्रव, साम्यावस्था के लिए किसी निश्चित ताप पर वाष्प-दाब स्थिर होता है।

(iii) द्रव में ठोस की घुलनशीलता के लिए किसी निश्चित ताप पर द्रव में ठोस की विलेयता निश्चित होती है।

(iv) द्रव में गैस की विलेयता द्रव के ऊपर गैस के दाब (सांद्रता) के समानुपाती होती है।

इन निष्कर्षों को सारणी 7.1 में दिया गया है –

सारणी 7.1 भौतिक साम्यावस्था की कुछ विशेषताएँ

प्रक्रम	निष्कर्ष
द्रव $\rightleftharpoons$ वाष्प H_2O (l) $\rightleftharpoons$ H_2O (g)	निश्चित ताप पर p_{H_2O} स्थिर होता है।
ठोस $\rightleftharpoons$ द्रव H_2O (s) $\rightleftharpoons$ H_2O (l)	स्थिर दाब पर गलनांक निश्चित होता है।
विलेय (ठोस) $\rightleftharpoons$ विलेय (विलयन) चीनी (ठोस) $\rightleftharpoons$ चीनी (विलयन)	विलयन में विलेय की सांद्रता निश्चित ताप पर स्थिर होती है।
गैस (g) $\rightleftharpoons$ गैस (aq) CO_2 (g) $\rightleftharpoons$ CO_2 (aq)	[गैस (aq)]/[गैस (g)] निश्चित ताप पर स्थिर होता है। [CO_2 (aq)]/[CO_2 (g)] निश्चित ताप पर स्थिर होता है।

7.1.5 भौतिक प्रक्रमों में साम्यावस्था के सामान्य अभिलक्षण

उपरोक्त भौतिक प्रक्रमों में सभी निकाय-साम्यावस्था के सामान्य अभिलक्षण निम्नलिखित हैं:

(i) निश्चित ताप पर केवल बंद निकाय (Closed System) में ही साम्यावस्था संभव है।

(ii) साम्यावस्था पर दोनों विरोधी अभिक्रियाएँ बराबर वेग से होती हैं। इनमें गतिक, किंतु स्थायी अवस्था होती है।

(iii) निकाय के सभी मापने योग्य गुण-धर्म स्थिर होते हैं।

(iv) जब किसी भौतिक प्रक्रम में साम्यावस्था स्थापित हो जाती है, तो सारणी 7.1 में वर्णित मापदंडों में से किसी

© NCERT not to be republished

एक का मान निश्चित ताप पर स्थिर होना वर्णित साम्यावस्था की पहचान है।

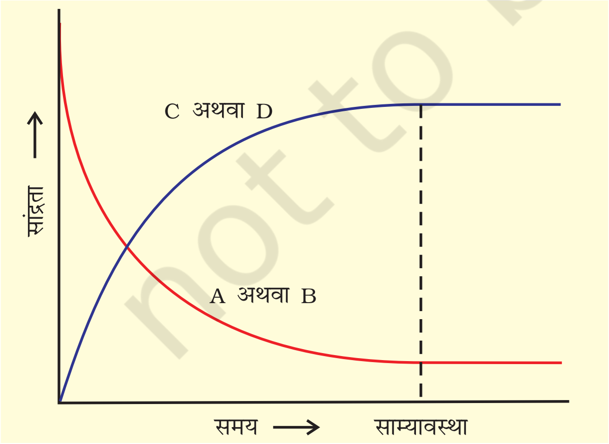
(v) किसी भी समय इन राशियों का मान यह दर्शाता है कि साम्यावस्था तक पहुँचने के पूर्व भौतिक प्रक्रम किस सीमा तक आगे बढ़ चुका है।

7.2 रासायनिक प्रक्रमों में साम्यावस्था-गतिक साम्य

यह पहले ही बताया जा चुका है कि बंद निकाय में की जाने वाली रासायनिक अभिक्रियाएँ अंततः साम्यावस्था की स्थिति में पहुँच जाती हैं। ये अभिक्रियाएँ भी अग्रिम तथा प्रतीप दिशाओं में संपन्न हो सकती हैं। जब अग्रिम एवं प्रतीप अभिक्रियाओं की दरें समान हो जाती हैं, तो अभिकारकों तथा उत्पादों की सांद्रताएँ स्थिर रहती हैं। यह रासायनिक साम्य की अवस्था है। यह गतिक साम्यावस्था अग्र अभिक्रिया (जिसमें अभिकारक उत्पाद में बदल जाते हैं) तथा प्रतीप अभिक्रिया (जिसमें उत्पाद मूल अभिकारक में बदल जाते हैं) से मिलकर उत्पन्न होती है। इसे समझने के लिए हम निम्नलिखित उत्क्रमणीय अभिक्रिया पर विचार करें (चित्र 7.2)–

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

समय बीतने के साथ अभिकारकों (A तथा B) की सांद्रता घटती है तथा उत्पादों (C तथा D) का संचयन होता है। अग्र अभिक्रिया की दर घटती जाती है और प्रतीप अभिक्रिया की दर बढ़ती जाती है। फलस्वरूप एक ऐसी स्थिति आती है, जब दोनों अभिक्रियाओं की दर समान हो जाती है। ऐसी स्थिति में निकाय में साम्यावस्था स्थापित हो जाती है। यही साम्यावस्था C तथा D के बीच अभिक्रिया कराकर भी प्राप्त की जा सकती है। दोनों में से किसी भी दिशा से इस साम्यावस्था की प्राप्यता संभव है। $A + B \rightleftharpoons C + D$ या $C + D \rightleftharpoons A + B$



चित्र 7.2 : रासायनिक साम्यावस्था की प्राप्ति

हाबर-विधि द्वारा अमोनिया के संश्लेषण में रासायनिक साम्यावस्था की गतिक प्रकृति को दर्शाया जा सकता है। हाबर ने उच्च ताप तथा दाब पर डाइनाइट्रोजन तथा डाइहाइड्रोजन की विभिन्न ज्ञात मात्राओं के साथ अभिक्रिया कराकर नियमित अंतराल पर अमोनिया की मात्रा ज्ञात की। इसके आधार पर उन्होंने अभिक्रिया में शेष डाइनाइट्रोजन तथा डाइहाइड्रोजन की सांद्रता ज्ञात की। चित्र 7.4, (पेज 195) दर्शाता है कि एक निश्चित समय के बाद कुछ अभिकारकों के शेष रहने पर भी अमोनिया का सांद्रण एवं मिश्रण का संघटन वही बना रहता है। मिश्रण के संघटन की स्थिरता इस बात का संकेत देती है कि साम्यावस्था स्थापित हो गई है। अभिक्रिया की गतिक प्रकृति को समझने के लिए अमोनिया का संश्लेषण उन्हें करीब-करीब प्रारंभिक परिस्थितियों (उसी आंशिक दाब एवं ताप पर), किंतु H_2 की जगह D_2 (Deuterium) लेकर किया गया। H_2 या D_2 के साथ अभिक्रिया कराने पर साम्यावस्था पर समान संघटनवाला अभिक्रिया-मिश्रण प्राप्त होता है, किंतु अभिक्रिया-मिश्रण में H_2 एवं NH_3 के स्थान पर क्रमशः D_2 एवं ND_3 मौजूद रहते हैं। साम्यावस्था स्थापित होने के बाद दोनों मिश्रण (जिसमें H_2, N_2, NH_3 तथा D_2, N_2, ND_3 होते हैं) को आपस में मिलाकर कुछ समय के लिए छोड़ देते हैं। बाद में इस मिश्रण का विश्लेषण करने पर पता चलता है कि अमोनिया की सांद्रता अपरिवर्तित रहती है।

हालाँकि जब इस मिश्रण का विश्लेषण द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमीटर (Mass Spectrometer) द्वारा किया जाता है, तो इसमें ड्यूटीरियमयुक्त विभिन्न अमोनिया अणु (NH_3, NH_2D, NHD_2 तथा ND_3) एवं डाइहाइड्रोजन अणु (H_2, HD तथा D_2) पाए जाते हैं। इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि साम्यावस्था के बाद भी मिश्रण में अग्रिम एवं प्रतीप अभिक्रियाएँ होते रहने के कारण अणुओं में H तथा D परमाणुओं का व्यामिश्रण (Scrambling) होता रहता है। साम्यावस्था स्थापित होने के बाद यदि अभिक्रिया समाप्त हो जाती है, तो इस प्रकार का मिश्रण प्राप्त होना संभव नहीं होता।

अमोनिया के संश्लेषण में समस्थानिक (Deuterium) के प्रयोग से यह स्पष्ट होता है कि *रासायनिक अभिक्रियाओं में गतिक साम्यावस्था स्थापित होने पर अग्रिम एवं प्रतीप अभिक्रियाओं की दर समान होती है तथा इसके मिश्रण के संघटन में कोई प्रभावी परिवर्तन नहीं होता है।*

साम्यावस्था दोनों दिशाओं द्वारा स्थापित की जा सकती है, चाहे $H_2(g)$ तथा $N_2(g)$ की अभिक्रिया कराकर $NH_3(g)$ प्राप्त की जाए या $NH_3(g)$ का विघटन कराकर $N_2(g)$ एवं $H_2(g)$ प्राप्त की जाए।

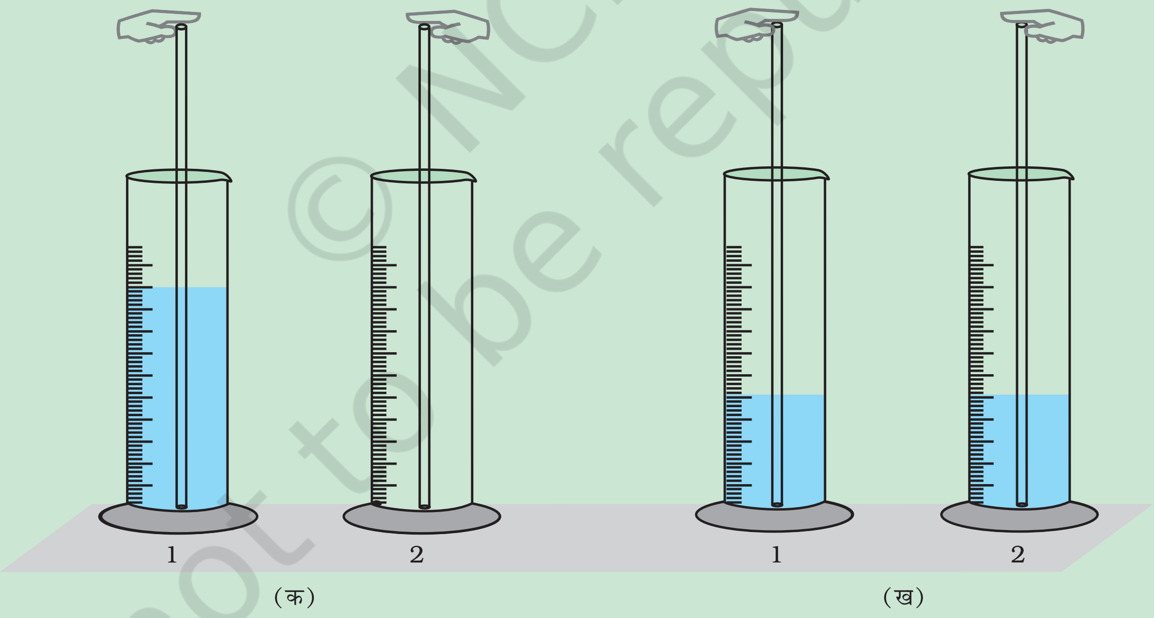
© NCERT not to be republished

गतिक साम्यावस्था–छात्रों के लिए एक प्रयोग

भौतिक या रासायनिक अभिक्रियाओं में साम्यावस्था की प्रकृति हमेशा गतिक होती है। रेडियोऐक्टिव समस्थानिकों के प्रयोग द्वारा इस तथ्य को प्रदर्शित किया जा सकता है। किंतु किसी विद्यालय की प्रयोगशाला में इसे प्रदर्शित करना संभव नहीं है। निम्नलिखित प्रयोग करके इस तथ्य को 5-6 विद्यार्थियों के समूह को आसानी से दिखाया जा सकता है –

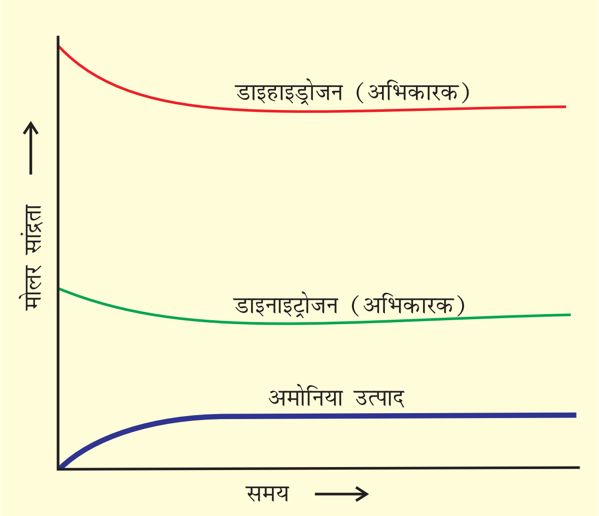
100 mL के दो मापन सिलिंडर (जिनपर 1 तथा 2 लिखा हो) एवं 30 cm लंबी काँच की दो नलियाँ लीजिए। नलियों का व्यास या तो समान हो सकता है या उनमें 3 से 5 mm तक भिन्नता हो सकती है। मापन सिलिंडर-1 के आधे भाग में रंगीन जल (जल में पोटैशियम परमैंगनेट का एक क्रिस्टल डालकर रंगीन जल बनाएँ) भरते हैं तथा सिलिंडर-2 को खाली रखते हैं। सिलिंडर-1 में एक नली तथा सिलिंडर-2 में दूसरी नली रखते हैं। सिलिंडर-1 वाली नली के ऊपरी छिद्र को अंगुली से बंद करें एवं इसके निचले हिस्से में भरे गए जल को सिलिंडर-2 में डालें। सिलिंडर-2 में रखी नली का प्रयोग करते हुए उसी प्रकार सिलिंडर-2 से सिलिंडर-1 में जल स्थानांतरित करें। इस प्रकार दोनों नलियों की सहायता से सिलिंडर-1 से सिलिंडर-2 में एवं सिलिंडर-2 से सिलिंडर-1 में रंगीन जल बार-बार तब तक स्थानांतरित करते हैं। जब तक दोनों सिलिंडरों में रंगीन जल का स्तर समान हो जाए।

यदि इन दो सिलिंडरों में रंगीन विलयन का स्थानांतरण एक से दूसरे में करते, तो इन सिलिंडरों में रंगीन जल के स्तर में अब कोई परिवर्तन नहीं होगा। यदि इन दो सिलिंडरों में रंगीन जल के स्तर को हम क्रमशः अभिकारकों एवं उत्पादों के सांद्रण के रूप में देखें तो हम कह सकते हैं कि यह प्रक्रिया इस प्रक्रिया की गतिक प्रकृति को इंगित करती है, जो रंगीन जल का स्तर स्थायी होने पर भी जारी रहती है। यदि हम इस प्रयोग को विभिन्न व्यासवाली दो नलियों की सहायता से दोहराएँ, तो हम देखेंगे कि इन दो सिलिंडरों में रंगीन जल के स्तर भिन्न होंगे। इन दो सिलिंडरों में रंगीन जल के स्तर में अंतर भिन्न व्यास की नलियों के कारण होता है।



चित्र 7.3 गतिक साम्यावस्था का प्रदर्शन (क) प्रारंभिक अवस्था (ख) अंतिम अवस्था

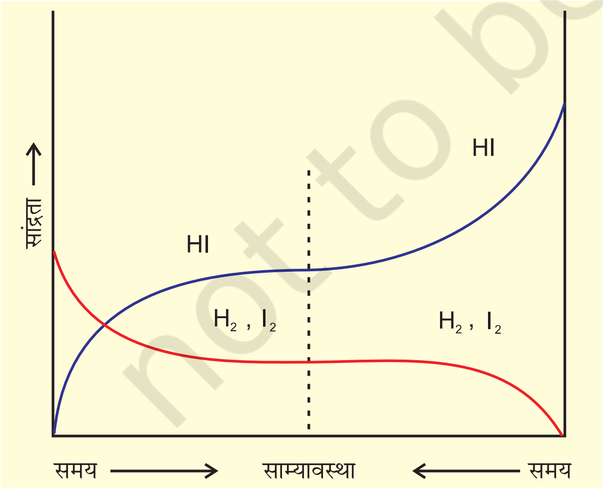
© NCERT not to be republished



चित्र 7.4: अभिक्रिया $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ *की साम्यावस्था का निरूपण*

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$
$$2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$$

इसी प्रकार हम अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ पर विचार करें। यदि हम H_2 एवं I_2 के बराबर-बराबर प्रारंभिक सांद्रण से अभिक्रिया शुरू करें, तो अभिक्रिया अग्रिम दिशा में अग्रसर होगी। H_2 एवं I_2 की सांद्रता कम होने लगेगी है एवं HI का सांद्रता बढ़ने लगेगी, जब तक साम्यावस्था स्थापित न हो जाए (चित्र 7.5)। अगर हम HI से शुरू कर अभिक्रिया को विपरीत दिशा में होने दें, तो HI की सांद्रता कम होने लगेगी। तथा H_2 एवं I_2 की सांद्रता तब तक बढ़ती रहेगी जब तक साम्यावस्था स्थापित न हो जाए (चित्र 7.5)।



चित्र 7.5: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ *अभिक्रिया में रासायनिक साम्यावस्था किसी भी दिशा से स्थापित हो सकती है।*

यदि निश्चित आयतन में H एवं I के परमाणुओं की कुल संख्या वही हो, तो चाहे हम शुद्ध अभिकर्मकों से अभिक्रिया शुरू करें, या शुद्ध उत्पादों से वही साम्यावस्था मिश्रण प्राप्त होता है।

7.3 रासायनिक साम्यावस्था का नियम तथा साम्यावस्था स्थिरांक

साम्यावस्था में अभिकारकों एवं उत्पादों के मिश्रण को 'साम्य मिश्रण' कहते हैं। एकक के इस भाग में साम्य मिश्रण के संघटन के संबंध में अनेक प्रश्नों पर हम विचार करेंगे। एक साम्य मिश्रण में अभिकारकों तथा उत्पादों की सांद्रताओं में क्या संबंध है? प्रारंभिक सांद्रताओं से साम्य सांद्रताओं को कैसे ज्ञात किया जा सकता है? साम्य मिश्रण के संघटन को कौन से कारक परिवर्तित कर सकते हैं? औद्योगिक दृष्टि से उपयोगी रसायन जैसे – (H_2, NH_3 तथा CaO) के संश्लेषण के लिए आवश्यक शर्तों का निर्धारण कैसे किया जाता है?

इन प्रश्नों के उत्तर के लिए हम निम्नलिखित सामान्य उत्क्रमणीय अभिक्रिया पर विचार करेंगे –

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

यहाँ इस संतुलित समीकरण में A तथा B अभिकारक एवं C तथा D उत्पाद हैं। अनेक उत्क्रमणी अभिक्रियाओं के प्रायोगिक अध्ययन के आधार पर नॉर्वे के रसायनज्ञों कैटो मैक्सिमिलियन गुलबर्ग (Cato Maximillian Guldberg) एवं पीटर वाजे (Peter Waage) ने सन् 1864 में प्रतिपादित किया कि किसी मिश्रण में सांद्रताओं को निम्नलिखित साम्य-समीकरण द्वारा दर्शाया जा सकता है–

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (7.1)$$

यहाँ K_c साम्य स्थिरांक है तथा दाईं ओर का व्यंजक 'साम्य स्थिरांक व्यंजक' कहलाता है। इस **साम्य-समीकरण** को 'द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम' (Law of Mass Action) भी कहते हैं।

गुलबर्ग तथा वाजे द्वारा प्रतिपादित सुझावों को अच्छी तरह समझने के लिए एक मुँहबंद पात्र (Sealed Vessel) में 731 K पर गैसीय H_2 एवं गैसीय I_2 के बीच अभिक्रिया पर विचार करें। इस अभिक्रिया का अध्ययन विभिन्न प्रायोगिक परिस्थितियों में छः प्रयोगों द्वारा किया गया–

$$\underset{1\ \text{मोल}}{H_2(g)} + \underset{1\ \text{मोल}}{I_2(g)} \rightleftharpoons \underset{2\ \text{मोल}}{2HI(g)}$$

पहले चार (1, 2, 3 तथा 4) प्रयोगों में प्रारंभ में बंद पात्रों में केवल गैसीय H_2 एवं गैसीय I_2 थे। प्रत्येक प्रयोग

सारणी 7.2 प्रारंभिक एवं साम्यावस्था पर H_2, I_2, एवं HI की सांद्रताएँ

प्रयोग संख्या	आरम्भिक सांद्रता /mol L^{-1}			साम्यवस्था पर सांद्रता /mol L^{-1}		
	$[H_2(g)]$	$[I_2(g)]$	$[HI(g)]$	$[H_2(g)]$	$[I_2(g)]$	$[HI(g)]$
1	2.4×10^{-2}	1.38×10^{-2}	0	1.14×10^{-2}	0.12×10^{-2}	2.52×10^{-2}
2	2.4×10^{-2}	1.68×10^{-2}	0	0.92×10^{-2}	0.20×10^{-2}	2.96×10^{-2}
3	2.44×10^{-2}	1.98×10^{-2}	0	0.77×10^{-2}	0.31×10^{-2}	3.34×10^{-2}
4	2.46×10^{-2}	1.76×10^{-2}	0	0.92×10^{-2}	0.22×10^{-2}	3.08×10^{-2}
5	0	0	3.04×10^{-2}	0.345×10^{-2}	0.345×10^{-2}	2.35×10^{-2}
6	0	0	7.58×10^{-2}	0.86×10^{-2}	0.86×10^{-2}	5.86×10^{-2}

हाइड्रोजन एवं आयोडीन के भिन्न-भिन्न सांद्रण के साथ किया गया। कुछ समय बाद बंद पात्र में मिश्रण के रंग की तीव्रता स्थिर हो गई, अर्थात्–साम्यावस्था स्थापित हो गई। अन्य दो प्रयोग (सं. 5 एवं 6) केवल गैसीय HI लेकर प्रारंभ किए गए। इस प्रकार विपरीत अभिक्रिया से साम्यावस्था स्थापित हुई। सारणी 7.2 में इन सभी छः प्रयोगों के आँकड़े दिए गए हैं।

प्रयोग-संख्या 1, 2, 3 एवं 4 से यह देखा जा सकता है कि– अभिकृत H_2 के मोल की संख्या = अभिकृत I_2 के मोल की संख्या = ½ (उत्पाद HI के मोल की संख्या)

प्रयोग-संख्या 5 तथा 6 में हम देखते हैं कि–

$$[H_2(g)]_{eq} = [I_2(g)]_{eq}$$

साम्यावस्था पर अभिकारकों एवं उत्पादों की सांद्रता के बीच संबंध स्थापित करने के लिए हम कई संभावनाओं के विषय में सोच सकते हैं। नीचे दिए गए सामान्य व्यंजक पर हम विचार करें–

$$\frac{[HI(g)]_{eq}}{[H_2(g)_{eq}][I_2(g)]_{eq}}$$

सारणी 7.3 अभिकर्मकों के साम्य सांद्रता-संबंधी व्यंजक $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

प्रयोग-संख्या	$\frac{[HI(g)]_{eq}}{[H_2(g)]_{eq}[I_2(g)]_{eq}}$	$\frac{[HI(g)]^2_{eq}}{[H_2(g)]_{eq}[I_2(g)]_{eq}}$
1	1840	46.4
2	1610	47.6
3	1400	46.7
4	1520	46.9
5	1970	46.4
6	790	46.4

सारणी 7.3 में दिए गए आँकड़ों की सहायता से यदि हम अभिकारकों एवं उत्पादों की साम्यावस्था-सांद्रता को उपरोक्त व्यंजक में रखें, तो उस व्यंजक का मान स्थिर नहीं, बल्कि भिन्न-भिन्न होगा (सारणी 7.3)। यदि हम निम्नलिखित व्यंजक लें–

$$\frac{[HI(g)]^2_{eq}}{[H_2(g)_{eq}][I_2(g)]_{eq}} \qquad (7.1)$$

तो हम पाएँगे कि सभी छः, प्रयोगों में यह व्यंजक स्थिर मान देता है (जैसा सारणी 7.3 में दिखाया गया है)। यह देखा जा सकता है कि इस व्यंजक में अभिकारकों एवं उत्पाद के सांद्रणों में घात (Power) का मान वही है, जो रासायनिक अभिक्रिया के समीकरण में लिखे उनके रससमीकरणमितीय गुणांक (Stoichiometric Coefficients) हैं। साम्यावस्था में इस व्यंजक के मान को 'साम्यावस्था स्थिरांक' कहा जाता है तथा इसे 'K_c' प्रतीक द्वारा दर्शाया जाता है। इस प्रकार अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ के लिए K_c, अर्थात् साम्यावस्था स्थिरांक को इस रूप में लिखा जाता है–

$$K_c = \frac{[HI(g)]^2_{eq}}{[H_2(g)]_{eq}[I_2(g)]_{eq}} \qquad (7.2)$$

ऊपर दिए गए व्यंजक, सांद्रता के पादांक के रूप में जो 'eq' लिखा गया है, वह सामान्यतः नहीं लिखा जाता है, क्योंकि यह माना जाता है कि K_c के व्यंजक में सांद्रता का मान साम्यावस्था पर ही है। अतः हम लिखते हैं–

$$K_c = \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]} \qquad (7.3)$$

© NCERT not to be republished

पदांक 'c' इंगित करता है कि K_c का मान सांद्रण के मात्रक mol L^{-1} में व्यक्त किया जाता है।

दिए गए किसी ताप पर अभिक्रिया-उत्पादों की सांद्रता एवं अभिकारकों की सांद्रता के गुणनफल का अनुपात स्थिर रहता है। ऐसा करते समय सांद्रता व्यक्त करने के लिए संतुलित रासायनिक समीकरण में अभिकारकों एवं उत्पादों के रस समीकरणमितीय गुणांक को उनकी सांद्रता के घातांक के रूप में व्यक्त किया जाता है।

इस प्रकार एक सामान्य अभिक्रिया $aA + bB \rightleftharpoons cC + cD$ के लिए साम्यावस्था स्थिरांक को निम्नलिखित व्यंजक से व्यक्त किया जाता है–

$$K_c = \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b} \qquad (7.4)$$

अभिक्रिया उत्पाद (C या D) अंश में तथा अभिकारक (A तथा B) हर में होते हैं। प्रत्येक सांद्रता (उदाहरणार्थ– [C], [D] आदि) को संतुलित अभिक्रिया में रससमीकरणमितीय अनुपात गुणांक के घातांक के रूप में व्यक्त किया जाता है। जैसे– $4NH_3 + 5O_2\,(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$ अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक को हम इस रूप में व्यक्त करते हैं–

$$K_c = \frac{[NO]^4\,[H_2O]^6}{[NH_3]^4\,[O_2]^5}$$

विभिन्न अवयवों (Species) की मोलर-सांद्रता को उन्हें वर्गाकार कोष्ठक में रखकर दर्शाया जाता है तथा यह माना जाता है कि ये साम्यावस्था सांद्रताएँ हैं। जब तक बहुत आवश्यक न हो, तब तक साम्यावस्था स्थिरांक के व्यंजक में प्रावस्थाएँ (ठोस, द्रव या गैस) नहीं लिखी जाती हैं।

हम रससमीकरणमितीय अनुपात गुणांक बदल देते हैं, जैसे– यदि पूरे अभिक्रिया समीकरण को किसी घटक (Factor) से गुणा करें, तो साम्यावस्था स्थिरांक के लिए व्यंजक लिखते समय यह सुनिश्चित करना चाहिए कि वह व्यंजक उस परिवर्तन को भी व्यक्त करे।

अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ (7.5)

के साम्यावस्था व्यंजक को इस प्रकार लिखते हैं–

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = x \qquad (7.6)$$

तो प्रतीप अभिक्रिया $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ के लिए साम्यावस्था-स्थिरांक उसी ताप पर इस प्रकार होगा–

$$K'_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{1}{x} = \frac{1}{K_c} \qquad (7.7)$$

इस प्रकार,

$$K'_c = \frac{1}{K_c} \qquad (7.8)$$

उत्क्रम अभिक्रिया का साम्यावस्था स्थिरांक अग्रिम अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक के व्युत्क्रम होता है।

उपरोक्त अभिक्रिया को इस रूप में लिखने पर

$$\tfrac{1}{2} H_2(g) + \tfrac{1}{2} I_2(g) \rightleftharpoons HI(g) \qquad (7.9)$$

साम्यावस्था स्थिरांक का मान होगा–

$$K''_c = [HI] / [H_2]^{1/2}[I_2]^{1/2} = x^{1/2} = K_c^{1/2} \qquad (7.10)$$

इस प्रकार यदि हम समीकरण 7.5 को n से गुणा करें, तो अभिक्रिया $nH_2(g) + nI_2(g) \rightleftharpoons 2nHI(g)$ प्राप्त होगी तथा इसके साम्यावस्था-स्थिरांक का मान K_c^n होगा। इन परिणामों को सारणी 7.4 में सारांशित किया गया है।

सारणी 7.4 एक सामान्य उत्क्रमणीय अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांकों एवं उनके गुणकों में संबंध

रासायनिक समीकरण	साम्यावस्था स्थिरांक
$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	K_c
$cC + dD \rightleftharpoons aA + bB$	$K'_c = (1/K_c)$
$naA + nbB \rightleftharpoons ncC + ndD$	$K''_c = (K_c^n)$

यहाँ यह ध्यान रखना चाहिए कि K_c व K'_c के आंकिक मान भिन्न होते हैं। इसलिए यह आवश्यक है कि साम्य-अवस्था स्थिरांक का मान लिखते समय संतुलित रासायनिक समीकरण का उल्लेख करें।

उदाहरण 7.1

500 K पर N_2 तथा H_2 से NH_3 बनने के दौरान साम्यावस्था में निम्नलिखित सांद्रताएँ प्राप्त हुईं: $[N_2] = 1.5 \times 10^{-2}$ M, $[H_2] = 3.0 \times 10^{-2}$ M तथा $[NH_3] = 1.2 \times 10^{-2}$ M. साम्यावस्था स्थिरांक की गणना कीजिए।

हल

अभिक्रिया $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ के लिए साम्य स्थिरांक इस रूप में लिखा जा सकता है–

$$K_c = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3}$$

$$= \frac{(1.2\times10^{-2})^2}{(1.5\times10^{-2})(3.0\times10^{-2})^3}$$

$= 0.106 \times 10^4 = 1.06 \times 10^3$

उदाहरण 7.2

800 K पर अभिक्रिया $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ के लिए साम्यावस्था सांद्रताएँ निम्नलिखित हैं–

$N_2 = 3.0 \times 10^{-3} M$, $O_2 = 4.2 \times 10^{-3} M$

तथा $NO = 2.8 \times 10^{-3} M$

अभिक्रिया के लिए K_c का मान क्या होगा?

हल

अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

$$= \frac{(2.8\times10^{-3}M)^2}{(3.0\times10^{-3}M)(4.2\times10^{-3}M)} = 0.622$$

7.4 समांग साम्यावस्था

किसी समांग निकाय में सभी अभिकारक एवं उत्पाद एक समान प्रावस्था में होते हैं। उदाहरण के लिए–गैसीय अभिक्रिया $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ में अभिकारक तथा उत्पाद सभी समांग गैस-प्रावस्था में हैं।

इसी प्रकार

$$CH_3COOC_2H_5(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + C_2H_5OH(aq)$$

तथा $Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}(aq)$ अभिक्रियाओं में सभी अभिकारक तथा उत्पाद संमाग विलयन-प्रावस्था में हैं। अब हम कुछ समांग अभिक्रियाओं के साम्यावस्था-स्थिरांक के बारे में पढ़ेंगे।

7.4.1 गैसीय निकाय में साम्यावस्था स्थिरांक (K_p)

हमने अभी तक अभिकारकों एवं उत्पादों के मोलर सांद्रण के रूप में साम्यावस्था स्थिरांक को व्यक्त किया है तथा इसे प्रतीक K_c द्वारा दर्शाया है। गैसीय अभिक्रियाओं के लिए साम्यावस्था स्थिरांक को आंशिक दाब के रूप में प्रदर्शित करना अधिक सुविधाजनक है।

आदर्श गैस-समीकरण (एकक-2) को हम इस रूप में व्यक्त करते हैं–

$pV = nRT$

या

$$p = \frac{n}{V}RT$$

यहाँ दाब (p) को bar में, गैस की मात्रा को मोलों की संख्या 'n' द्वारा आयतन, 'V' को लिटर (L) में तथा ताप को केल्विन (K) में व्यक्त करने पर $p = cRT\left(\frac{n}{V} = c\right)$ स्थिरांक 'R' का मान 0.0831 bar L $mol^{-1}K^{-1}$ होता है।

जब n/V को हम mol/L में व्यक्त करते हैं, तो यह सांद्रण 'c' दर्शाता है। अत:

$p = cRT$

स्थिर ताप पर गैस का दाब उसके सांद्रण के समानुपाती होता है, अर्थात् $p \propto$ [गैस] अत: उक्त संबंध को p = [गैस] RT के रूप में भी लिखा जा सकता है।

साम्यावस्था में अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

के लिए $K_c = \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]}$

$$\text{अथवा } K_c = \frac{(p_{HI})^2}{(p_{H_2})(p_{I_2})} \qquad (7.12)$$

चूँकि $p_{HI} = [HI(g)]RT$ $p_{H_2} = [H_2(g)]RT$

तथा $p_{I_2} = [I_2(g)]RT$

इसलिए

$$K_p = \frac{(p_{HI})^2}{(p_{H_2})(p_{I_2})} = \frac{[HI(g)]^2[RT]^2}{[H_2(g)]RT.[I_2(g)]RT}$$

$$= \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]} = K_c \qquad (7.13)$$

उपरोक्त उदाहरण में $K_p = K_c$, हैं अर्थात् दोनों साम्यावस्था स्थिरांकों के मान बराबर हैं, किंतु यह हमेशा सत्य नहीं होता है। उदाहरण के लिए – अभिक्रिया $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ में

© NCERT not to be republished

$$K_p = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2})(p_{H_2})^3} = \frac{[NH_3(g)]^2[RT]^2}{[N_2(g)]RT.[H_2(g)]^3(RT)^3}$$

$$= \frac{[NH_3(g)]^2[RT]^{-2}}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} = K_c(RT)^{-2}$$

अर्थात् $K_p = K_c(RT)^{-2}$ होगा। (7.14)

इस प्रकार एक समांगी गैसीय अभिक्रिया

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K_p = \frac{(p_C^c)(p_D^d)}{(p_A^a)(p_B^b)} = \frac{[C]^c[D]^d(RT)^{(c+d)}}{[A]^a[B]^b(RT)^{(a+b)}}$$

$$= \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}(RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_p = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}(RT)^{\Delta n} = K_c(RT)^{\Delta n} \quad (7.15)$$

यहाँ संतुलित रासायनिक समीकरण में Δn = [(गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या)–(गैसीय अभिक्रियकों के मोलों की संख्या)] है। यह आवश्यक है कि K_p की गणना करते समय दाब का मान bar में रखना चाहिए, क्योंकि दाब की प्रामाणिक अवस्था 1 bar है। एकक 1 से हमें ज्ञात है कि 1 pascal, Pa = 1 Nm^{-2} तथा 1 bar = 10^5Pa।

सारणी 7.5 में कुछ चयनित अभिक्रियाओं के लिए K_p के मान दिए गए हैं।

सारणी 7.5 में कुछ चयनित अभिक्रियाओं के साम्यावस्था स्थिरांक K_p के मान

अभिक्रिया	ताप /K	K_p
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3$	298	6.8×10^5
	400	41
	500	3.6×10^{-2}
$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$	298	4.0×10^{24}
	500	2.5×10^{10}
	700	3.0×10^4
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$	298	0.98
	400	47.9
	500	1700

उदाहरण 7.3

500 K पर PCl_5, PCl_3 और Cl_2 साम्यावस्था में हैं तथा सांद्रताएँ क्रमशः 1.41 M, 1.59 M एवं 1.59 M हैं।

अभिक्रिया $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ के लिए K_c की गणना कीजिए।

हल

उपरोक्त अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक इस रूप में प्रकट किया जा सकता है–

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(1.59)^2}{(1.41)} = 1.79$$

उदाहरण 7.4

इस अभिक्रिया के लिए 800 K पर $K_c = 4.24$ है–

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

800 K पर CO_2 एवं H_2, CO तथा H_2O के साम्य पर सांद्रताओं की गणना कीजिए, यदि प्रारंभ में केवल CO तथा H_2O ही उपस्थित हों तथा प्रत्येक की सांद्रता 0.1 M हो।

हल

निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

प्रारंभ में :

0.1M 0.1M 0 0

साम्य पर

(0.1–x)M (0.1–x)M xM xM

जहाँ साम्य पर CO_2 तथा H_2 की मात्रा x mol L^{-1} है।

अतः साम्य स्थिरांक को इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$K_c = x^2/(0.1-x)^2 = 4.24$

$x^2 = 4.24(0.01 + x^2 - 0.2x)$

$x^2 = 0.0424 + 4.24x^2 - 0.848x$

$3.24x^2 - 0.848x + 0.0424 = 0$

$a = 3.24,\ b = -0.848,\ c = 0.0424$

एक द्विघात समीकरण के लिए $ax^2 + bx + c = 0$,

$$x = \frac{\left(-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}\right)}{2a}$$

x = 0.848

© NCERT not to be republished

$\pm\sqrt{(0.848)^2 - 4(3.24)(0.0424)}/(3.24 \times 2)$

$x = (0.848 \pm 0.4118)/ 6.48$

$x_1 = (0.848 - 0.4118)/6.48 = 0.067$

$x_2 = (0.848 + 0.4118)/6.48 = 0.194$

मान 0.194 की उपेक्षा की जा सकती है, क्योंकि यह अभिकारकों की सांद्रता बतलाएगा, जो प्रारंभिक सांद्रता से अधिक है।

अतः साम्यावस्था पर सांद्रताएँ ये हैं,

$[CO_2] = [H_2] = x = 0.067$ M

$[CO] = [H_2O] = 0.1 - 0.067 = 0.033$ M

उदाहरण 7.5

इस साम्य $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$ हेतु 1069 K ताप पर साम्य स्थिरांक K_c का मान 3.75×10^{-6} है। इस ताप पर उक्त अभिक्रिया के लिए K_p की गणना कीजिए।

हल

हम जानते हैं कि

$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$

उपरोक्त अभिक्रिया के लिए,

$\Delta n = (2+1) - 2 = 1$

$K_p = 3.75 \times 10^{-6}\ (0.0831 \times 1069)$

$K_p = 0.033$

साम्यावस्था स्थिरांक के मात्रक

साम्यावस्था K_c का मान निकालते समय सांद्रण को mol L^{-1} में तथा K_p का मान निकालते समय आंशिक दाब को Pa, kPa, bar अथवा atm में व्यक्त किया जाता है। इस प्रकार साम्यावस्था स्थिरांक का मात्रक सांद्रता या दाब के मात्रक पर आधारित है। यदि साम्यावस्था व्यंजक के अंश में घातांकों का योग हर में घातांकों के योग के बराबर हो। अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI$, K_c तथा K_p में कोई मात्रक नहीं होता। $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, K_c का मात्रक mol/L तथा K_p का मात्रक bar है।

यदि अभिकारकों एवं उत्पादों को प्रमाणिक अवस्था में लिया जाए तो साम्यावस्था स्थिरांकों को विमाहीन (Dimensionless) मात्राओं में व्यक्त करते हैं। अभिकारकों एवं उत्पादों को प्रामाणिक अवस्था में शुद्ध गैस की प्रामाणिक अवस्था एक bar होती है। इस प्रकार 4 bar दाब प्रामाणिक अवस्था के सापेक्ष में 4 bar/ 1 bar = 4 होता है, जो विमाहीन है। एक विलेय के लिए प्रामाणिक अवस्था (C_o) 1 मोलर विलयन है तथा अन्य सांद्रताएँ इसी के सापेक्ष में मापी जाती हैं। साम्यस्थिरांक का आंकित मान चुनी हुई प्रामाणिक अवस्था पर निर्भर करता है। इस प्रकार इस प्रणाली में K_p तथा K_c दोनों विमाहीन राशियाँ हैं किंतु उनका आंकिक मान भिन्न प्रमाणिक अवस्था होने के कारण भिन्न हो सकता है।

7.5 विषमांग साम्यावस्था

एक से अधिक प्रावस्था वाले निकाय में स्थापित साम्यावस्था को 'विषमांग साम्यावस्था' कहा जाता है। उदाहरण के लिए–एक बंद पात्र में जल-वाष्प एवं जल-द्रव के बीच स्थापित साम्यावस्था 'विषमांग साम्यावस्था' है।

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

इस उदाहरण में एक गैस प्रावस्था तथा दूसरी द्रव प्रावस्था है। इसी तरह ठोस एवं इसके संतृप्त विलयन के बीच स्थापित साम्यावस्था भी विषमांग साम्यावस्था है। जैसे–

$$Ca(OH)_2\ (s) + (aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (aq) + 2OH^-(aq)$$

विषमांग साम्यावस्थाओं में अधिकतर शुद्ध ठोस या शुद्ध द्रव भाग लेते हैं। विषमांग साम्यावस्था (जिसमें शुद्ध ठोस या शुद्ध द्रव हो) के साम्यावस्था-व्यंजक को सरल बनाया जा सकता है, क्योंकि शुद्ध ठोस एवं शुद्ध द्रव का मोलर सांद्रण उनकी मात्रा पर निर्भर नहीं होता, बल्कि स्थिर होता है। दूसरे शब्दों में–साम्यावस्था पर एक पदार्थ 'X' की मात्रा कुछ भी हो, [X(s)] एवं [X(l)] के मान स्थिर होते हैं। इसके विपरीत यदि 'X' की मात्रा किसी निश्चित आयतन में बदलती है, तो [X(g)] तथा [X(aq)] के मान भी बदलते हैं। यहाँ हम एक रोचक एवं महत्त्वपूर्ण विषमांग रासायनिक साम्यावस्था केल्सियम कार्बोनेट के तापीय वियोजन पर विचार करेंगे–

$$CaCO_3\ (s) \rightleftharpoons CaO\ (s) + CO_2\ (g) \qquad (7.16)$$

उपरोक्त समीकरण के आधार पर हम लिख सकते हैं कि

$$K_c = \frac{[CaO(s)][CO_2(g)]}{[CaCO_3(s)]}$$

चूँकि $[CaCO_3(s)]$ एवं [CaO(s)] दोनों स्थिर हैं। इसलिए उपरोक्त अभिक्रिया के लिए सरलीकृत साम्यावस्था स्थिरांक

$$K'_c = [CO_2(g)] \qquad (7.17)$$

या $$K_p = p_{CO_2} \qquad (7.18)$$

इससे स्पष्ट होता है कि एक निश्चित ताप पर $CO_2(g)$

की एक निश्चित सांद्रता या दाब CaO(s) तथा $CaCO_3$(s) के साथ साम्यावस्था में रहता है। प्रयोग करने पर यह पता चलता है कि 1100 K पर $CaCO_3$(s) एवं CaO (s) के साथ साम्यावस्था में उपस्थित CO_2 का दाब 2.0×10^5 Pa है। इसलिए उपरोक्त अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक का मान इस प्रकार होगा–

$$K_p = p_{CO_2} = 2\times10^5 \text{Pa} / 10^5 \text{ Pa} = 2.00$$

इसी प्रकार निकैल, कार्बन मोनोऑक्साइड एवं निकैल कार्बोनिल के बीच स्थापित विषमांग साम्यावस्था (निकैल के शुद्धिकरण में प्रयुक्त) समीकरण –

$$Ni\ (s) + 4\ CO\ (g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4\ (g)$$

में साम्यावस्था स्थिरांक का मान इस रूप में लिखा जाता है–

$$K_c = \frac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}$$

यह ध्यान रहे कि साम्यावस्था स्थापित होने के लिए शुद्ध पदार्थों की उपस्थिति आवश्यक है (भले ही उनकी मात्रा थोड़ी हो), किंतु उनके सांद्रण या दाब, साम्यावस्था–स्थिरांक के व्यंजक में नहीं होंगे। अत: सामान्य स्थिति में शुद्ध द्रव एवं शुद्ध ठोस को साम्यावस्था-स्थिरांक के व्यंजक में नहीं लिखा जाता है। अभिक्रिया–

$$Ag_2O\ (s) + 2HNO_3\ (aq) \rightleftharpoons 2AgNO_3\ (aq) + H_2O\ (l)$$

में साम्यावस्था स्थिरांक का मान इस रूप में लिखा जाता है–

$$K_c = \frac{[AgNO_3]^2}{[HNO_3]^2}$$

उदाहरण 7.6

अभिक्रिया CO_2 (g) + C (s) $\rightleftharpoons$ 2CO (g), के लिए 1000 K पर K_p का मान 3.0 है। यदि प्रारंभ में $p_{CO_2} = 0.48$ bar तथा $p_{CO} = 0$ bar हो तथा शुद्ध ग्रेफाइट उपस्थित हो, तो CO तथा CO_2 के साम्य पर आंशिक दाबों की गणना कीजिए।

हल

इस अभिक्रिया के लिए–

यदि CO_2 दाब में कमी x हो तो–

$$CO_2\ (g) + C\ (s) \rightleftharpoons 2CO\ (g)$$

प्रारंभ में : 0.48 bar   0

साम्य पर : (0.48 – x)bar   2x bar

$$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$$

$K_p = (2x)^2/(0.48 – x) = 3$

$4x^2 = 3(0.48 – x)$

$4x^2 = 1.44 – x$

$4x^2 + 3x – 1.44 = 0$

a = 4, b = 3, c = –1.44

$$x = \frac{\left(-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}\right)}{2a}$$

$= [–3 \pm \sqrt{(3)^2 – 4(4)(–1.44)}]/2 \times 4$

$= (–3 \pm 5.66)/ 8$

(चूँकि x का मान ऋणात्मक नहीं होता, अत: इस मान की उपेक्षा कर देते हैं।)

x = 2.66/8 = 0.33

साम्य पर आंशिक दाबों के मान इस प्रकार होंगे–

p_{CO} = 2 x = 2 x 0.33 = 0.66 bar

p_{CO_2} = 0.48 – x = 0.48 – 0.33 = 0.15 bar

7.6 साम्यावस्था स्थिरांक के अनुप्रयोग

साम्यावस्था-स्थिरांक के अनुप्रयोगों पर विचार करने से पहले हम इसके निम्नलिखित महत्त्वपूर्ण लक्षणों पर ध्यान दें–

क. साम्यावस्था-स्थिरांक का व्यंजक तभी उपयोगी होता है, जब अभिकारकों एवं उत्पादों की सांद्रता साम्यावस्था पर स्थिर हो जाए।

ख. साम्यावस्था-सिथरांक का मान अभिकारकों एवं उत्पादों की प्रारंभिक सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है।

ग. स्थिरांक का मान एक संतुलित समीकरण द्वारा व्यक्त रासायनिक क्रिया के लिए निश्चित ताप पर विशिष्ट होता है, जो ताप बदलने के साथ बदलता है।

घ. उत्क्रम अभिक्रिया का साम्यावस्था-स्थिरांक अग्रवर्ती अभिक्रिया के साम्यावस्था-स्थिरांक के मान का व्युत्क्रम होता है।

ङ. किसी अभिक्रिया का साम्यावस्था-स्थिरांक K उस संगत अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक से संबंधित होता है जिसका समीकरण मूल अभिक्रिया के समीकरण में किसी

© NCERT not to be republished

छोटे पूर्णांक से गुणा या भाग देने पर प्राप्त होता है।

अब हम साम्यावस्था स्थिरांक के अनुप्रयोगों पर विचार करेंगे तथा इसका प्रयोग निम्नलिखित बिंदुओं से संबंधित प्रश्नों के उत्तर देने में करेंगे।

- साम्यावस्था-स्थिरांक के परिमाण की सहायता से अभिक्रिया की सीमा का अनुमान लगाना।
- अभिक्रिया की दिशा का पता लगाना एवं
- साम्यावस्था-सांद्रण की गणना करना।

7.6.1 अभिक्रिया की सीमा का अनुमान लगाना

साम्यावस्था-स्थिरांक का आंकिक मान अभिक्रिया की सीमा को दर्शाता है, परंतु यह जानना महत्त्वपूर्ण है कि साम्यावस्था स्थिरांक यह नहीं बतलाता कि साम्यावस्था किस दर से प्राप्त हुई है। K_c या K_p का परिमाण उत्पादों की सांद्रता के समानुपाती होता है (क्योंकि यह साम्यावस्था-स्थिरांक व्यंजक के अंश (Numerator) में लिखा जाता है) तथा क्रियाकारकों की सांद्रता के व्युत्क्रमानुपाती होता है (क्योंकि यह व्यंजक के हर (Denominator) में लिखी जाती है)। साम्यावस्था स्थिरांक K का उच्च मान उत्पादों की उच्च सांद्रता का द्योतक है। इसी प्रकार K का निम्न मान उत्पादों के निम्न मान को दर्शाता है।

साम्य मिश्रणों के संघटन से संबंधित निम्नलिखित सामान्य नियम बना सकते हैं:

यदि $K_c > 10^3$ हो, तो उत्पाद अभिकारक की तुलना में ज्यादा बनेंगे। यदि K का मान काफी ज्यादा है, तो अभिक्रिया लगभग पूर्णता के निकट होती है। उदाहरणार्थ–

(क) 500 K पर H_2 तथा O_2 की अभिक्रिया साम्यावस्था हेतु स्थिरांक $K_c = 2.4 \times 10^{47}$।

(ख) 300 K पर $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$;
$K_c = 4.0 \times 10^{31}$

(ग) 300 K पर $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$;
$K_c = 5.4 \times 10^{18}$

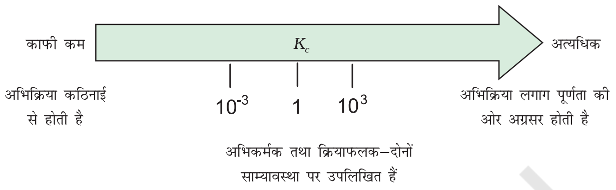
यदि $K_c < 10^{-3}$, अभिकारक की तुलना में उत्पाद कम होंगे। यदि K_c का मान अल्प है, तो अभिक्रिया दुर्लभ अवस्था में ही संपन्न होती है। निम्नलिखित उदाहरणों द्वारा यह स्पष्ट हो जाता है–

(क) 500 K पर H_2O का H_2 तथा O_2 में विघटन का साम्य-स्थिरांक बहुत कम है $K_c = 4.1 \times 10^{-48}$

(ख) 298 K पर $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$;
$K_c = 4.8 \times 10^{-31}$

यदि K_c 10^{-3} से 10^3 की परास (Range) में होता है, तो उत्पाद तथा अभिकारक दोनों की सांद्रताएँ संतोषजनक होती हैं। निम्नलिखित उदाहरण पर विचार करने पर–

(क) 700 K पर H_2 तथा I_2 से HI बनने पर $K_c = 57.0$ है।



चित्र 7.6 K_c पर अभिक्रिया की सीमा का निर्भर करना

(ख) इसी प्रकार एक अन्य अभिक्रिया N_2O_4 का NO_2 में विघटन है, जिसके लिए 25°C पर $K_c = 4.64 \times 10^{-3}$, जो न तो कम है और न ज्यादा। अतः साम्य मिश्रण में N_2O_4 तथा NO_2 की सांद्रताएँ संतोषजनक होंगी। इस सामान्यीकरण को चित्र 7.7 में दर्शाया गया है।

7.6.2 अभिक्रिया की दिशा का बोध

अभिकारक एवं उत्पादों के किसी अभिक्रिया-मिश्रण में अभिक्रिया की दिशा का पता लगाने में भी साम्यावस्था स्थिरांक का उपयोग किया जाता है। इसके लिए हम **अभिक्रिया भागफल** (Reaction Quotient) 'Q' की गणना करते हैं। साम्यावस्था स्थिरांक की ही तरह अभिक्रिया भागफल को भी अभिक्रिया की किसी भी स्थिति के लिए परिभाषित (मोलर सांद्रण से Q_c तथा आंशिक दाब से Q_p) किया जा सकता है। किसी सामान्य अभिक्रिया के लिए

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D \qquad (7.19)$$

$$Q_c = [C]^c[D]^d \,/\, [A]^a[B]^b \qquad (7.20)$$

यदि $Q_c > K_c$ हो, तो अभिक्रिया अभिकारकों की ओर अग्रसरित होगी (विपरीत अभिक्रिया)

यदि $Q_c < K_c$ हो, तो अभिक्रिया उत्पादों की ओर अग्रसरित होगी,

यदि $Q_c = K_c$ हो, तो अभिक्रिया मिश्रण साम्यावस्था में है।

H_2 के साथ I_2 की गैसीय अभिक्रिया पर विचार करते हैं–

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

700 K पर $K_c = 57.0$

माना कि हमने $[H_2]_t = 0.10M$, $[I_2]_t = 0.20$ M

© NCERT not to be republished

और $[HI]_t$ = 0.40 M. लिया

(सांद्रता संकेत पर पादांक t का तात्पर्य यह है कि सांद्रताओं का मापन किसी समय t पर किया गया है, न कि साम्य पर।)

इस प्रकार, अभिक्रिया भागफल Q_c अभिक्रिया की इस स्थिति में दिया गया है–

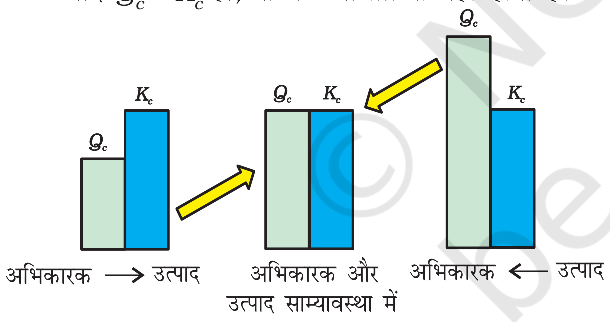
$Q_c = [HI]_t^2 / [H_2]_t [I_2]_t = (0.40)^2 / (0.10) \times (0.20) = 8.0$

इस समय Q_c (8.0), K_c (57.0) के बराबर नहीं है। अतः $H_2(g)$, $I_2(g)$ तथा HI(g) का मिश्रण साम्य में नहीं है। इसीलिए $H_2(g)$ व $I_2(g)$ अभिक्रिया करके और अधिक HI(g) बनाएँगे तथा उनके सांद्रण तब तक घटेंगे, जब तक $Q_c = K_c$ न हो जाए।

अभिक्रिया-भागफल Q_c, तथा K_c के मानों की तुलना करके अभिक्रिया-दिशा का बोध करने में उपयोगी हैं।

इस प्रकार, अभिक्रिया की दिशा के संबंध में हम निम्नलिखित सामान्य धारणा बना सकते हैं–

- यदि $Q_c < K_c$ हो, तो नेट अभिक्रिया बाईं से दाईं ओर अग्रसरित होती है।
- यदि $Q_c > K_c$ हो, तो नेट अभिक्रिया दाईं से बाईं ओर अग्रसरित होती है।
- यदि $Q_c = K_c$ हो, तो नेट अभिक्रिया नहीं होती है।



चित्र : 7.7 अभिक्रिया की दिशा का बोध

उदाहरण 7.7

$2A \rightleftharpoons B + C$ अभिक्रिया के लिए K_c का मान 2×10^{-3} है।

दिए गए समय में अभिक्रिया-मिश्रण का संघटन [A] = [B] = [C] = 3×10^{-4} M है। अभिक्रिया कौन सी दिशा में अग्रसित होगी?

हल

अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया भागफल $Q_c = \frac{[B][C]}{[A]^2}$

[A] = [B] = [C] = 3×10^{-4} M

$$Q_c = \frac{[3 \times 10^{-4}][3 \times 10^{-4}]}{[3 \times 10^{-4}]^2} = 1$$

इस प्रकार $Q_c > K_c$ इसलिए अभिक्रिया विपरीत दिशा में अग्रसित होती है।

7.6.3 साम्य सांद्रताओं की गणना

यदि प्रारंभिक सांद्रता ज्ञात हो, लेकिन साम्य सांद्रता ज्ञात नहीं हो, तो निम्नलिखित तीन पदों से उसे प्राप्त करेंगे–

पद 1 : अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण लिखो।

पद 2 : संतुलित समीकरण के लिए एक सारणी बनाएँ, जिसमें अभिक्रिया में सन्निहित प्रत्येक पदार्थ को सूचीबद्ध किया हो:

(क) प्रारंभिक सांद्रता

(ख) साम्यावस्था पर जाने के लिए सांद्रता में परिवर्तन और

(ग) साम्यावस्था सांद्रता

सारणी बनाने में किसी एक अभिकारक की सांद्रता को x के रूप में, जो साम्यावस्था पर है को परिभाषित करें और फिर अभिक्रिया की रससमीकरणमितीय से अन्य पदार्थों की सांद्रता को x के रूप में व्यक्त करें।

पद 3 : x को हल करने के लिए साम्य समीकरण में साम्य सांद्रताओं को प्रतिस्थापित करते हैं। यदि आपको वर्ग समीकरण हल करना हो, तो वह गणितीय हल चुनें, जिसका रासायनिक अर्थ हो।

पद 4 : परिकलित मान के आधार पर साम्य सांद्रताओं की गणना करें।

पद 5 : इन्हें साम्य समीकरण में प्रतिस्थापित कर अपने परिणाम की जाँच करें।

उदाहरण 7.8

13.8 ग्राम N_2O_4 को 1 L पात्र में रखा जाता है तो इस प्रकार साम्य स्थापित होता है–

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

यदि साम्यावस्था पर कुल दाब 9.15 bar पाया गया, तो K_c, K_p तथा साम्यावस्था पर आंशिक दाब की गणना कीजिए।

हल

हम जानते हैं कि $pV = nRT$

कुल आयतन (V) = 1 L

© NCERT not to be republished

अणुभार $(N_2O)_4$ = 92 g

गैस के मोल = 13.8 g/92 g

= 0.15

गैस-स्थिरांक (R) = 0.083 bar L मोल$^{-1}$ K^{-1}

ताप = 400 K

$pV = nRT$

$p \times 1$ लिटर = 0.15 मोल × (0.083 bar L mol^{-1} K^{-1}) × 400 K

p = 4.98 bar

	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$
प्रारंभ में	4.98 bar		0
साम्य पर	(4.98 – x) bar		2x bar

अतः साम्य पर $p_{कुल} = p_{N_2O_4} + p_{NO_2}$

9.15 = (4.98 – x) + 2x

9.15 = 4.98 + x

x = 9.15 – 4.98 = 4.17 bar

साम्यावस्था पर आंशिक दाब,

$p_{N_2O_4}$ = 4.98 – 4.17 = 0.81bar

p_{NO_2} = 2x = 2 × 4.17 = 8.34 bar

$K_p = (p_{NO_2})^2 / p_{N_2O_4}$

$= (8.34)^2/0.81 = 85.87$

$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$

$85.87 = K_c(0.083 \times 400)^1$

$K_c = 2.586 = 2.6$

उदाहरण 7.9

380 K पर 3.00 मोल PCl_5 को 1 L बंद पात्र में रखा जाता है। साम्यावस्था पर मिश्रण का संघटन ज्ञात कीजिए यदि K_c = 1.80 है।

हल

$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

प्रारंभ में 3.0 0 0

मान लीजिए PCl_5 के प्रति मोल में से x mol वियोजित होते हैं। तब–

साम्य पर (3-x) x x

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$$

$1.8 = x^2/(3 - x)$

$x^2 + 1.8x - 5.4 = 0$

$x = [-1.8 \pm \sqrt{(1.8)^2 - 4(-5.4)}]/2$

$x = [-1.8 \pm \sqrt{3.24 + 21.6}]/2$

$x = [-1.8 \pm 4.98]/2$

$x = [-1.8 + 4.98]/2 = 1.59$

$[PCl_5] = 3.0 - x = 3 - 1.59 = 1.41$ M

$[PCl_3] = [Cl_2] = x = 1.59$ M

7.7 साम्यावस्था स्थिरांक K, अभिक्रिया भागफल Q तथा गिब्ज़ ऊर्जा G में संबंध

किसी अभिक्रिया के लिए K_c का मान अभिक्रिया की गतिकी पर निर्भर नहीं करता है। जैसा कि आप एकक - 6 में पढ़ चुके हैं, यह अभिक्रिया की ऊष्मागतिकी, विशेषतः गिब्ज़ ऊर्जा में परिवर्तन पर निर्भर करता है–

यदि ΔG ऋणात्मक है, तब अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित मानी जाती है तथा अग्र दिशा में संपन्न होती है।

यदि ΔG धनात्मक है, तब अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित नहीं होगी। इसकी बजाय प्रतीप अभिक्रिया हेतु ΔG ऋणात्मक होगा। अतः अग्र अभिक्रिया के उत्पाद अभिकारक में परिवर्तित हो जाएँगे।

यदि ΔG शून्य हो तो, अभिक्रिया साम्यावस्था को प्राप्त करेगी।

इस ऊष्मागतिक तथ्य की व्याख्या इस समीकरण से की जा सकती है–

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q \qquad (7.21)$$

जबकि $\Delta G^\ominus$ मानक गिब्ज़ ऊर्जा है।

साम्यावस्था पर जब $\Delta G = 0$ तथा $Q = K_c$ हो, तो समीकरण (7.21) इस प्रकार होगी–

$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln K = 0$ (K_c के स्थान पर K मानते हुए)

$$\Delta G^\ominus = - RT \ln K \qquad (7.22)$$

$$\ln K = - \Delta G^\ominus / RT$$

दोनों ओर प्रतिलघु गुणक लेने पर–

$$K = e^{-\Delta G^\ominus / RT} \qquad (7.23)$$

अतः समीकरण 7.23 का उपयोग कर, $\Delta G^\ominus$ के पदों के रूप में अभिक्रिया की स्वतःप्रवर्तिता को समझाया जा सकता है–

यदि $\Delta G^\ominus < 0$ हो, तो $-\Delta G^\ominus/RT$ धनात्मक होगा। अतः $e^{-\Delta G^\ominus} > 1$ होने से K > 1 होगा, जो अभिक्रिया की स्वतःप्रवर्तिता

© NCERT not to be republished

को दर्शाता है अथवा अग्र दिशा में उस सीमा तक होती है जिससे कि उत्पाद आधिक्य में बने।

यदि $\Delta G^\ominus > 0$ हो, तो $-\Delta G^\ominus/RT$ ऋणात्मक होगा। अतः $e^{-\Delta G^\ominus/RT} < 1$, होने से $K < 1$ होगा। जो अभिक्रिया की अस्वत:प्रवर्तिता दर्शाता है या अभिक्रिया अग्र दिशा में उस सीमा तक होती है, जिससे उत्पाद न्यूनतम बने।

उदाहरण 7.10

ग्लाइकोलाइसिस में ग्लूकोस के फॉस्फोराइलेशन के लिए $\Delta G^\ominus$ का मान 13.8 kJ mol^{-1} है। 298 K पर K_c का मान ज्ञात करें।

हल

$\Delta G^\ominus = 13.8 \text{ kJ mol}^{-1} = 13.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_c$

$\ln K_c = -13.8 \times 10^3 \text{J/mol}$

$(8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K})$

$\ln K_c = -5.569$

$K_c = e^{-5.569}$

$K_c = 3.81 \times 10^{-3}$

उदाहरण 7.11

सूक्रोस के जल-अपघटन से ग्लूकोस और फ्रक्टोस निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार मिलता है–

सूक्रोस + $H_2O \rightleftharpoons$ ग्लूकोस + फ्रक्टोस

300 K पर अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक K_c, 2×10^{13} है। 300 K पर $\Delta G^\ominus$ के मान की गणना कीजिए।

हल

$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_c$

$\Delta G^\ominus = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 300\text{K} \times \ln(2\times10^{13})$

$\Delta G^\ominus = -7.64 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$

7.8 साम्य को प्रभावित करने वाले कारक

रासायनिक संश्लेषण के प्रमुख उद्देश्यों में से एक यह है कि न्यूनतम ऊर्जा के व्यय के साथ अभिकारकों का उत्पादों में अधिकतम परिवर्तन हो, जिसका अर्थ है– उत्पादों की अधिकतम लब्धि ताप तथा दाब की मध्यम परिस्थितियों में हो। यदि ऐसा नहीं होता है, तो प्रायोगिक परिस्थितियों में परिवर्तन की आवश्यकता है। उदाहरणार्थ– N_2 तथा H_2 से अमोनिया के संश्लेषण के हाबर प्रक्रम में प्रायोगिक परिस्थितियों का चयन वास्तव में आर्थिक रूप से महत्त्वपूर्ण है। विश्व में अमोनिया का वार्षिक उत्पादन 100 मिलियन टन है। इसका मुख्य उपयोग उर्वरकों के रूप में होता है।

साम्यावस्था स्थिरांक K_c प्रारंभिक सांद्रताओं पर निर्भर नहीं करता है। परंतु यदि साम्यावस्थावाले किसी निकाय में अभिकारकों या उत्पादों में से किसी एक के सांद्रण में परिवर्तन किया जाए, तो निकाय में साम्यावस्था नहीं रह पाती है तथा नेट अभिक्रिया पुनः तब तक होती रहती है, जब तक निकाय में पुनः साम्यावस्था स्थापित न हो जाए। प्रावस्था साम्यावस्था पर ताप का प्रभाव एवं ठोसों की विलेयता के बारे में हम पहले ही पढ़ चुके हैं। हम यह भी देख चुके हैं कि ताप का परिवर्तन किस प्रकार होता है। यह भी बताया जा चुका है कि किसी ताप पर यदि अभिक्रिया के साम्यावस्था-स्थिरांक का मान ज्ञात हो तो किसी प्रारंभिक सांद्रण से उस अभिक्रिया के अभिकारकों एवं उत्पादों के साम्यावस्था में सांद्रण की गणना की जा सकती है। यहाँ तक कि हमें यदि साम्यावस्था स्थिरांक का ताप के साथ परिवर्तन नहीं भी ज्ञात हो, तो नीचे दिए गए **ला-शातेलिए सिद्धांत** की मदद से परिस्थितियों के परिवर्तन से साम्यावस्था पर पड़नेवाले प्रभाव के बारे में गुणात्मक निष्कर्ष हम प्राप्त कर सकते हैं। इस सिद्धांत के अनुसार **किसी निकाय की साम्यावस्था परिस्थितियों को निर्धारित करनेवाले कारकों (सांद्रण, दाब एवं ताप) में से किसी में भी परिवर्तन होने पर साम्यावस्था उस दिशा में अग्रसर होती है। जिससे निकाय पर लगाया हुआ प्रभाव कम अथवा समाप्त हो जाए।** यह भी भौतिक एवं रासायनिक साम्यावस्थाओं में लागू होता है। एक साम्य मिश्रण के संघटन को परिवर्तित करने के लिए अनेक कारकों का उपयोग किया जा सकता है–

निम्नलिखित उपखंडों में हम साम्यावस्था पर सांद्रण, दाब, ताप एवं उत्प्रेरक के प्रभाव पर विचार करेंगे–

7.8.1 सांद्रता-परिवर्तन का प्रभाव

सामान्यतया जब किसी अभिकारक/उत्पाद को अभिक्रिया में मिलाने या निकालने से साम्यावस्था परिवर्तित होती है, तो इसका अनुमान 'ला-शातेलिए सिद्धांत' के आधार पर लगाया जा सकता है–

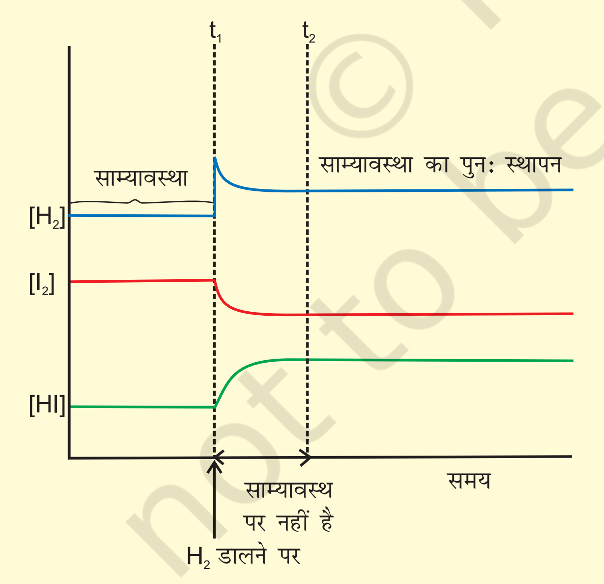
- अभिकारक/उत्पाद को मिलाने से सांद्रता पर पड़े दबाव को कम करने के लिए अभिक्रिया उस दिशा की ओर अग्रसर होती है, ताकि मिलाए गए पदार्थ का उपभोग हो सके।

© NCERT not to be republished

- अभिकारक/उत्पाद के निष्कासन से सांद्रता पर दबाव को कम करने के लिए अभिक्रिया उस दिशा की ओर अग्रसर होती है ताकि अभिक्रिया से निकाले गए पदार्थ की पूर्ति हो सकें अन्य शब्दों में–

"जब किसी अभिक्रिया के अभिकारकों या उत्पादों में से किसी एक का भी सांद्रण साम्यावस्था पर बदल दिया जाता है, तो साम्यावस्था मिश्रण के संघटन में इस प्रकार परिवर्तन होता है कि सांद्रण परिवर्तन के कारण पड़नेवाला प्रभाव कम अथवा शून्य हो जाए।"

आइए, $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ अभिक्रिया पर विचार करें। यदि साम्यावस्था पर अभिक्रिया मिश्रण में बाहर से H_2 गैस डाली जाए, तो साम्यवस्था के पुनः स्थापन के लिए अभिक्रिया उस दिशा में अग्रसर होगी जिस में H_2 उपभोगित हो अर्थात् और अधिक H_2 एवं I_2 क्रिया कर HI विरचित करगी तथा अंततः साम्यावस्था दाईं (अग्रिम) दिशा में विस्थापित होगी (चित्र 7.8)। यह ला-शातेलिए के सिद्धांत के अनुरुप है जिसके अनुसार अधिकारक/उत्पाद के योग की स्थिति में नई साम्यावस्था स्थापित होगी जिसमें अभिकारक/उत्पाद की सांद्रता उसके योग करने के समय से कम तथा मूल मिश्रण से अधिक होनी चाहिए।



चित्र 7.8 $H_2(g)+I_2(g)\rightleftharpoons 2HI(g)$ *अभिक्रिया में साम्यावस्था पर H_2 के डालने पर अभिकारकों एवं उत्पादों के सांद्रण में परिवर्तन*

निम्नलिखित अभिक्रिया भागफल के आधार पर भी हम इसी निष्कर्ष पर पहुँच सकते हैं–

$$Q_c = [HI]^2 / [H_2][I_2]$$

यदि साम्यावस्था पर H_2 मिलाया जाता है, तो $[H_2]$ बढ़ता है और Q_c का मान K_c से कम हो जाता है। इसलिए अभिक्रिया दाईं (अग्र) दिशा की ओर से अग्रसर होती है। अर्थात् $[H_2]$ तथा $[I_2]$ घटता है और [HI] तब तक बढ़ता है, जब तक $Q_c = K_c$ न हो जाए। अर्थात् नई साम्यावस्था स्थापित न हो जाए। औद्योगिक प्रक्रमों में उत्पाद को अलग करना अधिकतर बहुत महत्त्वपूर्ण होता है। जब साम्यावस्था पर किसी उत्पाद को अलग कर दिया जाता है, तो अभिक्रिया, जो पूर्ण हुए बिना साम्यावस्था पर पहुँच गई है, पुनः अग्रिम दिशा में चलने लगती है। जब उत्पादों में से कोई गैस हो या वाष्पीकृत होने वाला पदार्थ हो, तो उत्पाद का अलग करना आसान होता है। अमोनिया के औद्योगिक निर्माण में अमोनिया का द्रवीकरण कर के, उसे अलग कर लिया जाता है जिससे अभिक्रिया अग्रिम दिशा में होती रहती है। इसी प्रकार $CaCO_3$ से CaO जो भवन उद्योग की एक महत्त्वपूर्ण सामग्री है, के औद्योगिक निर्माण में भट्टी से CO_2 को लगातार हटाकर अभिक्रिया पूर्ण कराई जाती है। यह याद रखना चाहिए कि उत्पाद लगातार हटाते रहने से Q_c का मान K_c से हमेशा कम बना रहता है, जिससे अभिक्रिया अग्रिम दिशा में होती रहती है।

सांद्रता का प्रभाव-एक प्रयोग

इसे निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है–

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}(aq)$$

पीला रंगहीन गाढ़ा लाल

$$K_c = \frac{[Fe(SCN)]^{2+}(aq)}{[Fe^{3+}(aq)][SCN^-(aq)]} \qquad (7.25)$$

एक परखनली में आयरन (III) नाइट्रेट विलयन का 1mL लेकर उसमें दो बूँद पोटैशियम थायोसाइनेट विलयन डालकर परखनली को हिलाने पर विलयन का रंग लाल हो जाता है, जो $[Fe(SCN)]^{2+}$ बनने के कारण होता है। साम्यावस्था स्थापित होने पर रंग की तीव्रता स्थिर हो जाती है। अभिकारक या उत्पाद को अभिक्रिया की साम्यावस्था पर मिलाने से साम्यावस्था को अग्रिम या प्रतीप दिशाओं में अपनी इच्छानुसार विस्थापित कर सकते हैं। $[Fe^{3+}]/[SCN^-]$ आयनों की कमी करने वाले अभिकारकों को मिलाने पर साम्य विपरीत दिशा में विस्थापित कर सकते हैं। जैसे–ऑक्जेलिक अम्ल $(H_2C_2O_4)$, Fe^{3+}

आयन से क्रिया करके स्थायी संकुल आयन $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ बनाते हैं। अतः मुक्त Fe^{3+} आयन की सांद्रता कम हो जाती है। ला-शातेलिए सिद्धांत के अनुसार Fe^{3+} आयन को हटाने से उत्पन्न सांद्रता दबाव को $[Fe(SCN)]^{2+}$ के वियोजन द्वारा Fe^{3+} आयनों की पूर्ति कर मुक्त किया जाता है। चूँकि $[Fe(SCN)]^{2+}$ की सांद्रता घटती है, अतः लाल रंग की तीव्रता कम हो जाती है। जलीय $HgCl_2$ मिलाने पर भी लाल रंग की तीव्रता कम होती है।

क्योंकि Hg^{2+} आयन, SCN^- आयनों के साथ अभिक्रिया कर स्थायी संकुल आयन $[Hg(SCN)_4]^{-2}$ बनाते हैं। मुक्त SCN^- आयनों की कमी समीकरण [7.24] में साम्य को बाईं से दाईं ओर SCN^- आयनों की पूर्ति हेतु विस्थापित करती है। पोटैशियम थायोसाइनेट मिलाने पर SCN^- का सांद्रण बढ़ जाता है। अतः इसलिए साम्यावस्था अग्र दिशा में (दाईं तरफ) बढ़ जाती है तथा विलयन के रंग की तीव्रता बढ़ जाती है।

7.8.2 दाब-परिवर्तन का प्रभाव

किसी गैसीय अभिक्रिया में आयतन परिवर्तन द्वारा दाब बदलने से उत्पाद की मात्रा प्रभावित होती है। यह तभी होता है, जब अभिक्रिया को दर्शाने वाले रासायनिक समीकरण में गैसीय अभिकारकों के मोलों की संख्या तथा गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या में भिन्नता होती है। विषमांगी साम्य पर ला-शातेलिए सिद्धांत, के प्रयुक्त करने पर ठोसों एवं द्रवों पर दाब के परिवर्तन की उपेक्षा की जा सकती है। क्योंकि ठोस/द्रव का आयतन (एवं सांद्रता) दाब पर निर्भर नहीं करता है। निम्नलिखित अभिक्रिया में–

$$CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$$

गैसीय अभिकर्मकों $(CO + 3H_2)$ के चार मोल से उत्पादों $(CH_4 + H_2O)$ के दो मोल बनते हैं। उपरोक्त अभिक्रिया में साम्यावस्था मिश्रण को एक निश्चित ताप पर पिस्टन लगे एक सिलिंडर में रखकर दाब दोगुना कर उसके मूल आयतन को आधा कर दिया गया। इस प्रकार अभिकारकों एवं उत्पादों का आंशिक दाब एवं इसके फलस्वरूप उनका सांद्रण बदल गया है। अब मिश्रण साम्यावस्था में नहीं रह गया है। ला-शातेलिए सिद्धांत, लागू करके अभिक्रिया जिस दिशा में जाकर पुनः साम्यावस्था स्थापित करती है, उसका पता लगाया जा सकता है। चूँकि दाब दुगुना हो गया है, अतः साम्यावस्था अग्र दिशा (जिसमें मोलों की संख्या एवं दाब कम होता है) में अग्रसर होता है। (हम जानते हैं कि दाब गैस के मोलों की संख्या के समानुपाती होता है)। इसे अभिक्रिया भागफल Q_c द्वारा समझा जा सकता है। ऊपर दी गई मेथेन बनाने की अभिक्रिया में $[CO]$, $[H_2]$, $[CH_4]$ एवं $[H_2O]$ क्रियाभिकारकों की साम्यावस्था के सांद्रण को प्रदर्शित करते हैं। जब अभिक्रिया मिश्रण का आयतन आधा कर दिया जाता है, तो उनके आंशिक दाब एवं सांद्रण दुगुने हो जाते हैं। अब हम अभिक्रिया भागफल का मान साम्यावस्था का दुगुना मान रखकर प्राप्त कर सकते हैं।

$$Q_c = \frac{(2[CH_4])(2[H_2O])}{(2[CO])(2[H_2])^3} = \frac{4}{16}\frac{[CH_4][H_2O]}{[CO][H_2]} = \frac{K_c}{4}$$

चूँकि $Q_c < K_c$ है, अतः अभिक्रिया अग्र दिशा में अग्रसर होती है। $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ अभिक्रिया में जब दाब बढ़ाया जाता है तो अभिक्रिया विपरीत (या उत्क्रम) दिशा में होती है, क्योंकि अग्र दिशा में मोलों की संख्या बढ़ जाती है।

7.8.3 अक्रिय गैस के योग का प्रभाव

यदि आयतन स्थिर रखते हैं और एक अक्रिय गैस (जैसे–ऑर्गन) जो अभिक्रिया में भाग नहीं लेती है, को मिलाते हैं तो साम्य अपरिवर्तित रहता है। क्योंकि स्थिर आयतन पर अक्रिय गैस मिलाने पर अभिक्रिया में भाग लेने वाले पदार्थ की मोलर सांद्रताओं अथवा दाबों में कोई परिवर्तन नहीं होता है। अभिक्रिया भागफल में परिवर्तन केवल तभी होता है जब मिलाई गई गैस अभिक्रिया में भाग लेने वाला अभिकारक या उत्पाद हो।

7.8.4 ताप-परिवर्तन का प्रभाव

जब कभी दाब या आयतन में परिवर्तन के कारण साम्य सांद्रता विक्षुब्ध होती है, तब साम्य मिश्रण का संघटन परिवर्तित होता है, क्योंकि अभिक्रिया भागफल (Q) साम्यावस्था स्थिरांक (K_c) के बराबर नहीं रह पाता, लेकिन जब तापक्रम में परिवर्तन होता है, साम्यावस्था स्थिरांक (K_c) का मान परिवर्तित हो जाता है। सामान्यतः तापक्रम पर स्थिरांक की निर्भरता अभिक्रिया के ΔH के चिह्न पर निर्भर करती है।

- ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया (ΔH ऋणात्मक) का साम्यावस्था स्थिरांक तापक्रम के बढ़ने पर घटता है।
- ऊष्माशेषी अभिक्रिया (ΔH धनात्मक) का साम्यावस्था स्थिरांक तापक्रम के बढ़ने पर बढ़ता है।

तापक्रम में परिवर्तन साम्यावस्था स्थिरांक एवं अभिक्रिया के वेग में परिवर्तन लाता है।

निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार अमोनिया का उत्पादन

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g);$$

$\Delta H = -92.38\ kJ\ mol^{-1}$

एक उष्माक्षेपी प्रक्रम है। 'ला-शातालिए सिद्धांत' के अनुसार, तापक्रम बढ़ने पर साम्यावस्था बाई दिशा में स्थानान्तरित

हो जाती है एवं अमोनिया की साम्यावस्था सांद्रता कम हो जाती है। अन्य शब्दों में, कम तापक्रम अमोनिया की उच्च लब्धि के लिए उपयुक्त है, लेकिन प्रायोगिक रूप से अत्यधिक कम ताप पर अभिक्रिया की गति धीमी हो जाती है, अत: उत्प्रेरक प्रयोग में लिया जाता है।

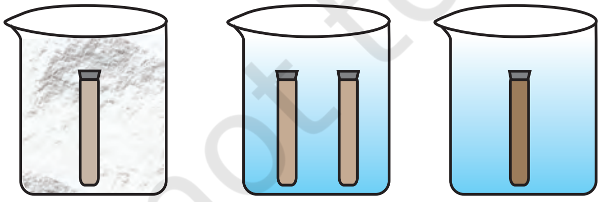
ताप का प्रभाव – एक प्रयोग

NO_2 गैस (भूरी) का N_2O_4 गैस में द्वितयन (Dimerization) की अभिक्रिया के द्वारा साम्यावस्था पर ताप का प्रभाव प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g);\ \Delta H = -57.2 kJ\ mol^{-1}$$

(भूरा) (रंगहीन)

सांद्र HNO_3 में ताँबे की छीलन डालकर हम NO_2 गैस तैयार करते हैं तथा इसे एक निकासनली की सहायता से 5mL वाली दो परखनलियों में इकट्ठा करते हैं। दोनों परखनलियों में रंग की तीव्रता समान होनी चाहिए। अब एरल्डाइट (araldit) की सहायता से परखनली के स्टॉपर (stopper) को बन्द कर देते हैं। 250mL के तीन बीकर इनपर क्रमश: 1, 2 एवं 3 अंकित करते हैं। बीकर नं. 1 को हिमकारी मिश्रण (Freezing mixture) से बीकर नं. 2 को कमरे के तापवाले जल से एवं बीकर नं. 3 को गरम (363K) जल से भर दीजिए। जब दोनों परखनलियों को बीकर नं. 2 में रखा जाता है, तब गैस के भूरे रंग की तीव्रता एक समान दिखाई देती है। कमरे के ताप वाले पानी में 8 - 10 मिनट तक परखनलियों को रखने के बाद उसे निकालकर एक परखनली को बीकर नं. 1 के जल में तथा दूसरी परखनली को बीकर नं. 3 के जल में रखिए। अभिक्रिया की दिशा पर ताप का प्रभाव इस प्रयोग से चित्रित किया जा सकता है। कम ताप पर बीकर नं. 1 में ऊष्माशोषी अग्र अभिक्रिया द्वारा N_2O_4 बनने को तरजीह मिलती है तथा NO_2 की कमी होने के कारण भूरे रंग की तीव्रता घटती है, जबकि बीकर नं. 3 में उच्च ताप पर उत्क्रम अभिक्रिया को तरजीह मिलती है, जिससे NO_2 बनता है। परिणामत: भूरे रंग की तीव्रता बढ़ जाती है।



चित्र 7.9 : अभिक्रिया $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ की साम्यावस्था पर ताप का प्रभाव

साम्यावस्था पर ताप का प्रभाव एक दूसरी ऊष्माशोषी अभिक्रिया से भी समझा जा सकता है।

$$Co(H_2O)_6^{2+}(aq) + 4Cl^{-1}(aq) \rightleftharpoons CoCl_4^{2-}(aq) + 6H_2O(l)$$

गुलाबी रंगहीन नीला

कमरे के ताप पर $[CoCl_4]^{2-}$ के कारण साम्यावस्था मिश्रण का रंग नीला हो जाता है। जब इसे हिमकारी मिश्रण में ठंडा किया जाता जाता है, तो मिश्रण का रंग $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ के कारण गुलाबी हो जाता है।

7.8.5 उत्प्रेरक का प्रभाव

उत्प्रेरक क्रियाकारकों के उत्पादों में परिवर्तन हेतु कम ऊर्जा वाला नया मार्ग उपलब्ध करवाकर अभिक्रिया के वेग को बढ़ा देता है। यह एक ही संक्रमण-अवस्था में गुजरने वाली अग्र एवं प्रतीप अभिक्रियाओं के वेग को बढ़ा देता है, जबकि साम्यावस्था को परिवर्तित नहीं करता। उत्प्रेरक अग्र एवं प्रतीप अभिक्रिया के लिए संक्रियण ऊर्जा को समान मात्रा में कम कर देता है। उत्प्रेरक अग्र एवं प्रतीप अभिक्रिया मिश्रण पर साम्यावस्था संघटन को परिवर्तित नहीं करता है। यह संतुलित समीकरण में या साम्यावस्था स्थिरांक समीकरण में प्रकट नहीं होता है।

NH_3 के नाइट्रोजन एवं हाइड्रोजन से निर्माण पर विचार करें, जो एक अत्यंत ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है इसमें उत्पाद के कुल मोलों की संख्या अभिकारकों के मोलों से कम होती है। साम्यावस्था स्थिरांक तापक्रम को बढ़ाने से घटता है। कम ताप पर अभिक्रिया वेग घटता है एवं साम्यावस्था पर पहुँचने में अधिक समय लगता है, जबकि उच्च ताप पर क्रिया की दर संतोषजनक होती है, परंतु लब्धि कम होती है।

जर्मन रसायनज्ञ फ्रीस हाबर ने दर्शाया है कि लौह उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया संतोषजनक दर से होती है, जबकि NH_3 की साम्यावस्था सांद्रता संतोषजनक होती है। चूँकि उत्पाद के मोलो की संख्या अभिकारकों के मोलों की संख्या से कम है। अत: NH_3 का उत्पादन दाब बढ़ाकर अधिक किया जा सकता है।

NH_3 के संश्लेषण हेतु ताप एवं दाब की अनुकूलतम परिस्थितियाँ 500°C एवं 200 वायुमंडलीय दाब होती है।

इसी प्रकार, संपर्क विधि द्वारा सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण में

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g);\ K_c = 1.7 \times 10^{26}$$

साम्यावस्था स्थिरांक के परिणाम के अनुसार अभिक्रिया को लगभग पूर्ण हो जाना चाहिए, किंतु SO_2 का SO_3 में

ऑक्सीकरण बहुत धीमी दर से होता है। प्लेटिनम अथवा डाइवैनेडियम पेन्टॉक्साईड (V_2O_5) उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया वेग काफी बढ़ जाता है।

नोटः यदि किसी अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक का मान काफी कम होता हो, तो उसमें उत्प्रेरक बहुत कम सहायता कर पाता है।

7.9 विलयन में आयनिक साम्यावस्था

साम्य की दिशा पर सांद्रता परिवर्तन के प्रभाव वाले प्रसंग में आप निम्नलिखित आयनिक साम्य के संपर्क में आए हैं–

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^{-}(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}(aq)$$

ऐसे अनेक साम्य हैं, जिनमें केवल आयन सम्मिलित होते हैं यहाँ हम उन साम्यों का अध्ययन करेंगे। यह सर्वविदित है कि चीनी के जलीय विलयन में विद्युत् धारा प्रवाहित नहीं होती है, जबकि जल में साधारण नमक (सोडियम क्लोराइड) मिलाने पर इसमें विद्युत् धारा का प्रवाह होता है तथा लवण की सांद्रता बढ़ने के साथ विलयन की चालकता बढ़ती है। माइकल फैराडे ने पदार्थों को उनकी विद्युत् चालकता क्षमता के आधार पर दो वर्गों में वर्गीकृत किया– एक वर्ग के पदार्थ जलीय विलयन में विद्युत् धारा प्रवाहित करते हैं, ये 'विद्युत् अपघट्य' कहलाते हैं, जबकि दूसरे जो ऐसा नहीं करते, वैद्युत अन अपघट्य कहलाते हैं। फैराडे ने विद्युत् अपघट्यों को पुनः प्रबल एवं दुर्बल वैद्युत अपघट्यों में वर्गीकृत किया। प्रबल वैद्युत अपघट्य जल में विलेय होकर लगभग पूर्ण रूप से आयनित होते हैं, जबकि दुर्बल अपघट्य आंशिक रूप से आयनित होते हैं। उदाहरणार्थ–सोडियम क्लोराइड के जलीय विलयन में मुख्य रूप से सोडियम आयन एवं क्लोराइड आयन पाए जाते हैं, जबकि ऐसीटिक अम्ल में एसीटेट आयन एवं हाइड्रोनियम आयन होते हैं। इसका कारण यह है कि सोडियम क्लोराइड का लगभग 100% आयनन होता है, जबकि ऐसीटिक अम्ल, जो दुर्बल, विद्युत्–अपघट्य है, 5% ही आयनित होता है। यह ध्यान रहे कि दुर्बल विद्युत् अपघट्यों में आयनों तथा अनायनित अणुओं के मध्य साम्य स्थापित होता है। इस प्रकार का साम्य, जिसमें जलीय विलयन में आयन पाए जाते हैं, **आयनिक साम्य** कहलाता है। अम्ल, क्षारक तथा लवण वैद्युत् अपघट्यों के वर्ग में आते हैं। ये प्रबल अथवा दुर्बल वैद्युत अपघट्यों की तरह व्यवहार करते हैं।

7.10 अम्ल, क्षारक एवं लवण

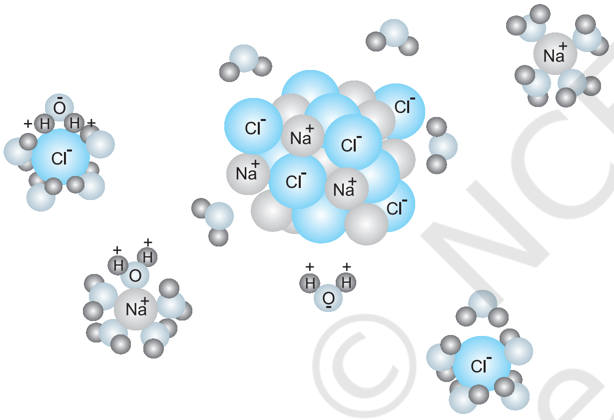
अम्ल, क्षारक एवं लवण प्रकृति में व्यापक रूप से पाए जाते हैं। जठर रस, जिसमें हाइड्रोक्लोरिक अम्ल पाया जाता है, हमारे आमाशय द्वारा प्रचुर मात्रा (1.2–1.5 L/दिन) में स्रावित होता है। यह पाचन प्रक्रिया के लिए अति आवश्यक है। सिरके का मुख्य अवयव एसीटिक अम्ल है। नीबू एवं संतरे के रस में सिट्रिक अम्ल एवं एस्कॉर्बिक अम्ल तथा इमली में टार्टरिक अम्ल पाया जाता है। अधिकांश अम्ल स्वाद में खट्टे होते हैं, लैटिन शब्द Acidus से बना 'एसिड' शब्द इनके लिए प्रयुक्त होता है, जिसका अर्थ है खट्टा। अम्ल नीले लिटमस को लाल कर देते हैं तथा कुछ धातुओं से अभिक्रिया करके डाइहाइड्रोजन उत्पन्न करते हैं। इसी प्रकार क्षारक लाल लिटमस को नीला करते हैं तथा स्वाद में कड़वे और स्पर्श में साबुनी होते हैं। क्षारक का एक सामान्य उदाहरण कपड़े धोने का सोडा है, जो

माईकल फैराडे
(1791–1867)

फैराडे का जन्म लंदन के पास एक सीमित साधन वाले परिवार में हुआ था। 14 वर्ष की उम्र में वह एक दयालु जिल्दसाज (Book binder) के यहाँ काम सीखने लगे। उसने उन्हें उन किताबों को पढ़ने की छूट दे दी थी। जिनकी जिल्द वह बाँधता था। भाग्यवश डेवी वह (Davy) का प्रयोगशाला सहायक बन गए तथा सन् 1813–1814 में फैराडे उनके साथ महाद्वीप की यात्रा पर चले गए। उस यात्रा के दौरान वे उस समय के कई अग्रणी वैज्ञानिकों के संपर्क में आए और उनके अनुभवों से बहुत सीखा। सन् 1825 में डेवी के बाद वे रॉयल संस्थान प्रयोगशालाओं (Royal Institute Laboratories) के निदेशक बनें तथा सन् 1833 में वे रसायन शास्त्र के प्रथम फुलेरियन आचार्य (First Fullerian Professor) बने। फैराडे का पहला महत्त्वपूर्ण कार्य–विश्लेषण रसायन में था। सन् 1821 के बाद उनका अधिकतर कार्य विद्युत् एवं चुंबकत्व तथा अन्य वैद्युत चुम्बकत्व सिद्धांतों से संबंधित थे। उन्हीं के विचारों के आधार पर 'आधुनिक क्षेत्र सिद्धांत' का प्रतिपादन हुआ। सन् 1834 में उन्होंने विद्युत् अपघटन से संबंधित दो नियमों की खोज की। फैराडे एक बहुत ही अच्छे एवं दयालु प्रकृति के व्यक्ति थे उन्होंने सभी सम्मानों को लेने से इंकार कर दिया। वे सभी वैज्ञानिक विवादों से दूर रहे। वे हमेशा अकेले काम करना पसंद करते थे। उन्होंने कभी भी सहायक नहीं रखा। उन्होंने विज्ञान को भिन्न-भिन्न तरीकों से प्रसारित (Disseminated) किया, जिसमें उनके द्वारा रॉयल संस्थान में प्रारंभ की गई प्रत्येक शुक्रवार के शाम की भाषणमाला सम्मिलित है। 'मोमबत्ती के रासायनिक इतिहास' विषय पर अपने क्रिसमस व्याख्यान के लिए वे प्रख्यात थे। उन्होंने लगभग 450 वैज्ञानिक शोधपत्र प्रकाशित किए।

© NCERT not to be republished

धुलाई के लिए प्रयुक्त होता है। जब अम्ल एवं क्षारक को सही अनुपात में मिलाते हैं, तो वे आपस में अभिक्रिया कर के लवण देते हैं। लवणों के कुछ सामान्य उदाहरण सोडियम क्लोराइड, बेरियम सल्फेट, सोडियम नाइट्रेट आदि है। सोडियम क्लोराइड (साधारण नमक) हमारे भोजन का एक मुख्य घटक है, जो हाइड्रोक्लोरिक अम्ल एवं सोडियम हाइड्रॉक्साइड की क्रिया से प्राप्त होता है। यह ठोस अवस्था में पाया जाता है, जिसमें धनावेशित सोडियम तथा ऋणावेशित क्लोराइड आयन आपस में विपरीत आवेशित स्पीशीज़ के मध्य स्थिर वैद्युत आकर्षण के कारण गुच्छे बना लेते हैं। दो आवेशों के मध्य स्थिर वैद्युत बल माध्यम के परावैद्युतांक के व्युत्क्रमानुपाती होता है। जल सार्वत्रिक विलायक है, जिसका परावैद्युतांक 80 है। इस प्रकार जब सोडियम क्लोराइड को जल में घोला जाता है, तब आयनों के मध्य स्थित वैद्युत आकर्षण बल 80 के गुणक में दुर्बल हो जाते है, जिससे आयन विलयन में मुक्त रूप से गमन करते हैं। ये जल-अणुओं के साथ जलयोजित होकर पृथक् हो जाते हैं।



चित्र 7.10 जल में सोडियम क्लोराइड का वियोजन। Na^+ तथा Cl^- आयन ध्रुवीय जल-अणु के साथ जलयोजित होकर स्थायी हो जाते हैं।

जल में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के आयनन की तुलना ऐसीटिक अम्ल के आयनन से करने पर हमें ज्ञात होता है कि यद्यपि दोनों ही ध्रुवी अणु हैं, फिर भी हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अपने अवयवी आयनों में पूर्ण रूप से आयनित होता है, परंतु ऐसीटिक अम्ल आंशिक रूप से (<5%) ही आयनित होता है। आयनन की मात्रा इनके मध्य उपस्थित बंधों की सामर्थ्य तथा आयनों के जलयोजन की मात्रा पर निर्भर करती है। पूर्व में वियोजन तथा आयनन पद भिन्न-भिन्न अर्थों में प्रयुक्त किए जाते रहे हैं। विलेय के आयन, जो उसकी ठोस अवस्था में भी विद्यमान रहते हैं, के जल में पृथक्करण की प्रक्रिया को 'वियोजन' कहते हैं (उदाहरणार्थ-सोडियम क्लोराइड), जबकि आयनन वह प्रक्रिया है, जिसमें उदासीन अणु विलयन में टूटकर आवेशित आयन देते हैं। यहाँ हम इन दोनों पदों को अंतर्बदल कर प्रयुक्त करेंगे।

7.10.1 अम्ल तथा क्षारक की आरेनियस धारणा-

आरेनियस के सिद्धांतानुसार अम्ल वे पदार्थ हैं, जो जल में अपघटित होकर हाइड्रोजन आयन $H^+_{(aq)}$ देते हैं तथा क्षारक वे पदार्थ हैं, जो हाइड्रॉक्सिल आयन $OH^-_{(aq)}$ देते हैं। इस प्रकार जल में एक अम्ल HX का आयनन निम्नलिखित समीकरणों में से किसी एक के द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है-

$$HX\,(aq) \rightarrow H^+(aq) + X^-(aq)$$

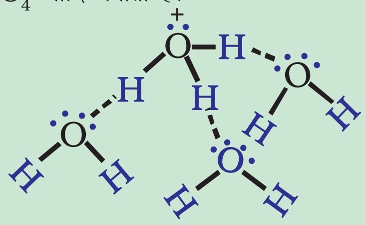
या $$HX\,(aq) + H_2O(L) \rightarrow H_3O^+(aq) + X^-(aq)$$

एक मुक्त प्रोट्रॉन, H^+ अत्यधिक क्रियाशील होता है। स्वतंत्र रूप से जलीय विलयन में इसका अस्तित्व नहीं है। यह विलायक जल अणु के ऑक्सीजन से बंधित होकर त्रिकोणीय पिरामिडी हाइड्रोनियम आयन, H_3O^+ देता है (बॉक्स देखें)। हम $H^+(aq)$ तथा $H_3O^+(aq)$ दोनों को ही जलयोजित हाइड्रोजन आयन, जो जल अणुओं से घिरा हुआ एक प्रोटॉन है, के रूप में प्रयोग में लाते हैं। इस अध्याय में इसे साधारणत: $H^+(aq)$ या $H_3O^+(aq)$ को अंतर्बदल कर प्रयोग करेंगे। इसका अर्थ जलयोजित प्रोटॉन है।

इसी प्रकार MOH सदृश्य किसी क्षारक का अणु जलीय

हाइड्रोनियम एवं हाइड्रॉक्सिल आयन

हाइड्रोजन आयन, जो स्वयं एक प्रोटॉन है, बहुत छोटा (व्यास $=10^{-13}$cm) होने एवं जल अणु पर गहन विद्युत् क्षेत्र होने के कारण स्वयं को जल-अणु पर उपस्थित दो एकाकी युग्मों में किसी एक के साथ जुड़कर H_3O^+ देता है। इस स्पीशीज़ को कई यौगिकों (उदाहरणार्थ-$H_3O^+Cl^-$) में ठोस अवस्था में पहचाना गया है। जलीय विलयन में हाइड्रोनियम आयन फिर से जलयोजित होकर $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ एवं $H_9O_4^+$ सदृश स्पीशीज़ बनाती है। इसी प्रकार हाइड्रॉक्सिल आयन जलयोजित होकर कई ऋणात्मक स्पीशीज़ $H_3O_2^-$, $H_5O_3^-$ तथा $H_7O_4^-$ आदि बनाता है।



$H_9O_4^+$

© NCERT not to be republished

स्वांटे आरेनियस
(1859-1927)

आरेनियस का जन्म स्वीडन में उपसाला के निकट हुआ था। सन् 1884 में उन्होंने उपसाला विश्वविद्यालय में विद्युत् अपघट्य विलयन की चालकताओं पर शोध ग्रंथ (Thesis) प्रस्तुत किया। अगले 5 वर्षों तक उन्होंने बहुत यात्राएँ कीं तथा यूरोप के शोध केंद्रों पर गए। सन् 1895 में वे नव स्थापित स्टॉकहोम विश्वविद्यालय में भौतिकी के आचार्य पद पर नियुक्त किए गए सन् 1897 से 1902 तक वे इसके रेक्टर भी रहे। सन् 1905 से अपनी मृत्यु तक वे स्टॉकहोम के नोबेल संस्थान में भौतिकी रसायन के निदेशक पद पर काम करते रहे। वे कई वर्षों तक विद्युत्-अपघट्य विलयनों पर काम करते रहे। 1899 में उन्होंने एक समीकरण, जो आज सामान्यत: आरेनियस समीकरण, कहलाता है, के आधार पर अभिक्रिया-दर की ताप पर निर्भरता का वर्णन किया।

उन्होंने कई क्षेत्रों में काम किया। प्रतिरक्षा रसायन (Immuno Chemistry), ब्रह्मांड विज्ञान (Cosmology), जीवन का स्रोत (Origin In Life) तथा हिम-युग के कारण (Cause Of Ice Age) संबंधी क्षेत्रों में उनका महत्त्वपूर्ण योगदान रहा। वे ऐसे प्रथम व्यक्ति थे, जिन्होंने 'ग्रीन हाउस प्रभाव' को यह नाम देकर इसकी विवेचना की। सन् 1903 में विद्युत्-अपघट्यों के विघटन के सिद्धांत एवं रसायन विज्ञान के विकास में इसकी उपयोगिता पर उन्हें रसायन विज्ञान का नोबेल पुरस्कार मिला।

विलयन में निम्नलिखित समीकरण के अनुसार आयनित होता है–

$$MOH(aq) \rightarrow M^{+}(aq) + OH^{-}(aq)$$

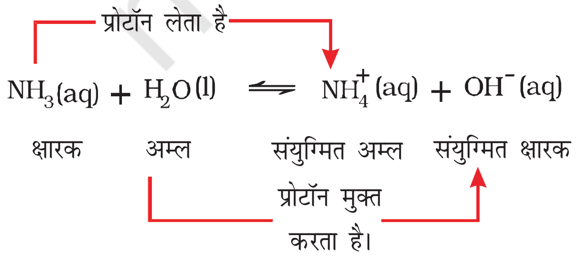
हाइड्रोक्सिल आयन भी जलीय विलयन में जलयोजित रूप से रहता है (बॉक्स देखें)। परंतु आरेनियस की अम्ल-क्षारक धारणा की अनेक सीमाएँ हैं। यह केवल पदार्थों के जलीय विलयन पर ही लागू होती है। यह अमोनिया जैसे पदार्थों के क्षारीय गुणों की स्पष्ट नहीं कर पाती है, जिनमें हाइड्रॉक्सिल समूह नहीं है।

7.10.2 ब्रन्स्टेद लोरी अम्ल एवं क्षारक

डेनिश रसायनज्ञ जोहान्स ब्रन्स्टेद (1874-1936) तथा अंग्रेज रसायनज्ञ थॉमस एम. लोरी (1874-1936) ने अम्लों एवं क्षारकों की एक अधिक व्यापक परिभाषा दी। ब्रान्स्टेद-लोरी सिद्धांत के अनुसार वे पदार्थ, जो विलयन में प्रोटॉन H^+ देने में सक्षम हैं, अम्ल हैं तथा वे पदार्थ, जो विलयन से प्रोटॉन H^+ ग्रहण करने में सक्षम हैं, क्षारक हैं।

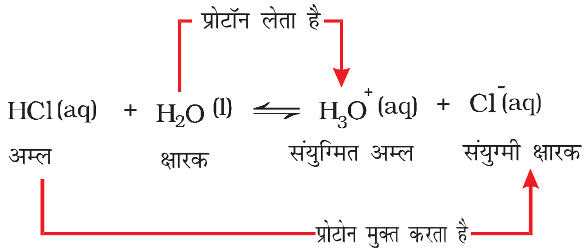
संक्षेप में अम्ल प्रोटॉनदाता तथा क्षारक प्रोटॉन ग्राही हैं।

यहाँ हम NH_3 के H_2O में विलयन के उदाहरण पर विचार करें, जिसे निम्नलिखित समीकरण में दर्शाया गया है,



हाइड्रॉक्सिल आयनों की उपस्थिति के कारण क्षारीय विलयन बनता है। उपरोक्त अभिक्रिया में जल प्रोटॉन दाता है तथा अमोनिया प्रोटॉनग्राही है। इसलिए इन्हें क्रमशः ब्रन्स्टेद अम्ल तथा क्षारक कहते हैं। उत्क्रम अभिक्रिया में प्रोटॉन NH_4^+ से OH^- को स्थानांतरित होता है। यहाँ NH_4^+ ब्रन्स्टेद अम्ल एवं OH^- ब्रन्स्टेद क्षारक का कार्य करते हैं। H_2O एवं OH^- अथवा NH_4^+ एवं NH_3 सदृश अम्ल और क्षार के युग्म, जो क्रमश: एक प्रोटॉन की उपस्थिति या अनुपस्थिति के कारण दूसरे भिन्न हैं, **संयुग्मी अम्ल-क्षारक युग्म** कहलाते हैं। इस प्रकार H_2O का संयुग्मी क्षारक OH^- है तथा क्षारक NH_3 का संयुग्मी अम्ल NH_4^+ है। यदि ब्रन्स्टेद अम्ल प्रबल है तो इसका संयुग्मी क्षारक दुर्बल होगा तथा यदि ब्रन्स्टेद अम्ल दुर्बल है, तो इसका संयुग्मी क्षारक प्रबल होगा। यहाँ ध्यान देने योग्य बात यह है कि संयुग्मी अम्ल में एक अतिरिक्त प्रोटॉन होता है तथा प्रत्येक संयुग्मी क्षार में एक प्रोट्रॉन कम होता है।

जल में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के अन्य उदाहरण पर विचार करें। HCl (aq), H_2O अणु को प्रोटॉन देकर अम्ल की भाँति एवं H_2O क्षारक की भाँति व्यवहार करता है।



© NCERT not to be republished

उपरोक्त समीकरण से देखा जा सकता है कि जल भी एक क्षारक की भाँति व्यवहार करता है, क्योंकि यह प्रोटॉन ग्रहण करता है। जब जल HCl से प्रोटॉन ग्रहण करता है, तो H_3O^+ स्पीशीज़ का निर्माण होता है। अत: Cl^- आयन HCl अम्ल का संयुग्मी क्षारक है एवं HCl, Cl^- क्षारक का संयुग्मी अम्ल है। इसी प्रकार, H_2O भी H_3O^+ अम्ल का संयुग्मी क्षारक एवं H_3O^+, H_2O क्षारक का संयुग्मी अम्ल है।

यह रोचक तथ्य है कि जल एक अम्ल तथा एक क्षारक की तरह दोहरी भूमिका दर्शाता है। HCl के साथ अभिक्रिया में जल क्षार की तरह व्यवहार करता है, जबकि अमोनिया के साथ प्रोटॉन त्यागकर एक अम्ल की भाँति व्यवहार करता है।

उदाहरण 7.12

निम्नलिखित ब्रन्स्टेद अम्लों के लिए संयुग्मी क्षारक क्या है?

HF, H_2SO_4 तथा HCO_3^-

हल

प्रत्येक के संयुग्मी क्षारकों में एक प्रोटॉन कम होना चाहिए। अत: संगत संयुग्मी क्षारक क्रमश: F^-, HSO_4^- तथा HCO_3^- हैं।

उदाहरण 7.13

ब्रन्स्टेद क्षारकों NH_2^-, NH_3 तथा $HCOO^-$ के लिए संगत ब्रन्स्टेद अम्ल लिखिए।

हल

संयुग्मी अम्ल के पास क्षारक की अपेक्षा एक प्रोटॉन अधिक होना चाहिए। अत: संगत संयुग्मी अम्ल क्रमश: NH_3, NH_4^+ तथा HCOOH हैं।

उदाहरण 14

H_2O, HCO_3^-, HSO_4^- तथा NH_3 ब्रन्स्टेदअम्ल तथा ब्रन्स्टेद क्षारक–दोनों प्रकार से काम कर सकते हैं। प्रत्येक के लिए संगत संयुग्मी अम्ल तथा क्षारक लिखिए।

हल

उत्तर निम्नलिखित सारणी में दिया गया है–

स्पीशीज़	संयुग्मी अम्ल	संयुग्मी क्षारक
H_2O	H_3O^+	OH^-
HCO_3^-	H_2CO_3	CO_3^{2-}
HSO_4^-	H_2SO_4	SO_4^{2-}
NH_3	NH_4^+	NH_2^-

7.10.3 लूइस अम्ल एवं क्षारक

जी.एन. लूइस ने सन् 1923 में **अम्ल को 'इलेक्ट्रॉनयुग्मग्राही' तथा क्षारक को 'इलेक्ट्रॉन युग्मदाता' के रूप में पारिभाषित किया।** जहाँ तक क्षारकों का प्रश्न है, ब्रन्स्टेद-लोरी क्षारक तथा लूइस क्षारक में कोई विशेष अंतर नहीं है, क्योंकि दोनों ही सिद्धांतों में क्षारक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म देता है, परंतु लूइस अम्ल सिद्धांत के अनुसार, बहुत से ऐसे पदार्थ भी अम्ल हैं, जिनमें प्रोटॉन नहीं है। कम इलेक्ट्रॉन वाले BF_3 की NH_3 से अभिक्रिया इसका एक विशिष्ट उदाहरण है। इस प्रकार प्रोटॉनरहित एवं इलेक्ट्रॉन की कमी वाला BF_3 यौगिक NH_3 के साथ क्रिया कर उसका एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म लेकर अम्ल का कार्य करता है। इस अभिक्रिया को निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है–

$$BF_3 + :NH_3 \rightarrow BF_3:NH_3$$

इलेक्ट्रॉन क्षुद्र स्पीशीज़, जैसे – $AlCl_3$, Co^{3+}, Mg^{2+} आदि लूइस अम्ल की भाँति व्यवहार करती हैं, जबकि H_2O, NH_3, OH^- स्पीशीज़ जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म दान कर सकती है, लूइस क्षारक की तरह व्यवहार करती है।

उदाहरण 7.15

निम्नलिखित को लूइस अम्लों तथा क्षारकों में वर्गीकृत कीजिए और बताइए कि ये ऐसा व्यवहार क्यों दर्शाते हैं?

(क) HO^- (ख) F^- (ग) H^+ (घ) BCl_3

हल

(क) चूँकि हाइड्रॉक्सिल आयन एक लूइस क्षारक है, अत: यह इलेक्ट्रॉन युग्म दान कर सकता है।

(ख) चूँकि फ्लुओराइड आयन लूइस क्षारक है, अत: यह चारों इलेक्ट्रॉन युग्म में से किसी एक का दान कर सकता है।

(ग) चूँकि प्रोटॉन लूइस अम्ल है, अत: हाइड्रॉक्सिल आयन तथा फ्लुओराइड आयनों, जैसे– क्षारकों से इलेक्ट्रॉन युग्म ले सकता है।

(घ) चूँकि बोरोन ट्राइक्लोराइड BCl_3 लूइस अम्ल है, अत: अमोनिया अथवा अमीन अणुओं आदि क्षारकों से इलेक्ट्रॉन युग्म ले सकता है।

7.11 अम्लों एवं क्षारकों का आयनन

अधिकतर रासायनिक एवं जैविक अभिक्रियाएं जलीय माध्यम में होती हैं। इन्हें समझने के लिए आर्रेनियस की परिभाषा के

© NCERT not to be republished

अनुसार अम्लों एवं क्षारकें के आयनन की विवेचना उपयोगी होगी। परक्लोरिक अम्ल ($HClO_4$) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (HCl), हाइड्रोब्रोमिक अम्ल (HBr) हाइड्रोआयोडिक अम्ल (HI), नाइट्रिक अम्ल (HNO_3) एवं सल्फ्यूरिक अम्ल (H_2SO_4) आदि अम्ल 'प्रबल' कहलाते हैं, क्योंकि यह जलीय माध्यम में संगत आयनों में लगभग पूर्णत: वियोजित होकर प्रोटॉनदाता के समान कार्य करते हैं। इसी प्रकार लीथियम हाइड्रॉक्साइड (LiOH), सोडियम हाइड्रॉक्साइड (NaOH), पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड (KOH), सीज़ियम हाइड्रॉक्साइड (CsOH) एवं बेरियम हाइड्रॉक्साइड $Ba(OH)_2$, जलीय माध्यम में संगत आयनों में लगभग पूर्णत: वियोजित होकर H_3O तथा OH^- आयन देते हैं। आरेनियस सिद्धांत के अनुसार, ये प्रबल क्षारक हैं, क्योंकि ये माध्यम में पूर्णत: वियोजित होकर क्रमश: OH^- आयन प्रदान करते हैं। विकल्पत: अम्ल या क्षार का सामर्थ्य अम्लों एवं क्षारकों के ब्रन्स्टेदलौरी सिद्धांत के अनुसार मापा जा सकता है। इसके अनुसार, 'प्रबल अम्ल' से तात्पर्य 'एक उत्तम प्रोटॉनदाता' एवं प्रबल क्षारक से तात्पर्य 'उत्तम प्रोटॉनग्राही' है।

दुर्बल अम्ल HA के अम्ल-क्षार वियोजन साम्य पर विचार करें–

$$\underset{\text{अम्ल}}{HA(aq)} + \underset{\text{क्षारक}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{संयुग्मी अम्ल}}{H_3O^+(aq)} + \underset{\text{संयुग्मी क्षारक}}{A^-(eq)}$$

खंड 7.10.2 में हमने देखा कि अम्ल (या क्षारक) वियोजन साम्य एक प्रोटॉन के अग्र एवं प्रतीप दिशा में स्थानांतरण से युक्त एक गतिक अवस्था है। अब यह प्रश्न उठता है कि यदि साम्य गतिक है, तो वह समय के साथ किस दिशा में अग्रसर होगा? इसे प्रभावित करनेवाला प्रेरक बल कौन सा है? इन प्रश्नों के उत्तर देने के लिए हम वियोजन साम्य में सम्मिलित दो अम्लों (या क्षारकों) के सामर्थ्य की तुलना के संदर्भ में विचार करेंगे। उपरोक्त वर्णित अम्ल-वियोजन साम्य में उपस्थित दो अम्लों HA एवं H_3O^+ पर विचार करें। हमें यह देखना होगा कि इनमें से कौन-सा प्रबल प्रोटॉनदाता है। प्रोटॉन देने की जिसकी भी प्रवृत्ति अन्य से अधिक होगी, वह 'प्रबल अम्ल' कहलाएगा एवं साम्य दुर्बल अम्ल की दिशा में अग्रसर होगा। जैसे, यदि HA, H_3O^+ से प्रबल अम्ल है, तो HA प्रोटॉन दान करेगा, H_3O^+ नहीं। विलयन में मुख्य रूप से A^- एवं H_3O^+ आयन होंगे। साम्य दुर्बल अम्ल एवं क्षार की दिशा में अग्रसर होता है, क्योंकि **प्रबल अम्ल प्रबल क्षार को प्रोटॉन देते हैं।**

इसके अनुसार, प्रबल अम्ल जल में पूर्णत: आयनित होता है। परिणामी क्षारक अत्यंत दुर्बल होगा, अर्थात् प्रबल अम्लों के संयुग्मी क्षारक अत्यंत दुर्बल होते हैं। प्रबल अम्ल जैसे परक्लोरिक अम्ल $HClO_4$, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल HCl, हाइड्रोब्रामिक अम्ल HBr, हाइड्रोआयोडिक अम्ल HI, नाइट्रिक अम्ल HNO_3, सल्फ्यूरिक अम्ल H_2SO_4 आदि प्रबल अम्लों के संयुग्मी क्षारक ClO_4^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^- आयन होंगे, जो H_2O से अधिक दुर्बल क्षारक है। इसी प्रकार अत्यंत प्रबल क्षार, अत्यंत दुर्बल अम्ल देगा, जबकि एक दुर्बल अम्ल, जैसे– HA अणु उपस्थित रहेंगे। नाइट्रस अम्ल (HNO_2), हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल (HF) एवं एसिटिक अम्ल (CH_3COOH) प्रतीकात्मक दुर्बल अम्ल हैं। यह बात ध्यान रखने योग्य है कि दुर्बल अम्लों के संयुग्मी क्षारक अत्यंत प्रबल होते हैं। उदाहरण के लिए, NH_2^-, O^{2-} एवं H^- उत्तम प्रोटॉनग्राही है। अत: H_2O से अत्यंत प्रबल क्षारक है। फिनाफ्थालीन, ब्रोमोथाइमोल ब्लू आदि जल में विलेय कार्बनिक यौगिक दुर्बल अम्लों की भाँति व्यवहार करते हैं। इनके अम्ल (HIn) तथा संयुक्त क्षार (In^-) भिन्न रंग दर्शाते हैं।

$$\underset{\substack{\text{अम्ल सूचक}\\\text{रंग–क}}}{HIn(aq)} + H_2O(l) \rightleftharpoons \underset{\text{संयुग्मी अम्ल}}{H_3O^+(aq)} + \underset{\substack{\text{संयुग्मी क्षार}\\\text{रंग–ख}}}{In^-(aq)}$$

ऐसे यौगिकों का उपयोग अम्ल क्षार अनुमापन में सूचकों के रूप में H^+ आयनों की सांद्रता निकालने के लिए किया जाता है।

7.11.1 जल का आयनन स्थिरांक एवं इसका आयनिक गुणनफल

हमने खंड 7.10.2 में यह देखा कि कुछ पदार्थ (जैसे जल) अपने विशिष्ट गुणों के कारण अम्ल एवं क्षारक– दोनों की तरह व्यवहार कर सकते हैं। अम्ल HA की उपस्थिति में यह प्रोटॉन ग्रहण करता है एवं क्षारक की तरह व्यवहार करता है, जबकि क्षारक B^- की उपस्थिति में यह प्रोटॉन देकर अम्ल की तरह व्यवहार करता है। शुद्ध जल H_2O का एक अणु प्रोटॉन देता है एवं अम्ल की तरह व्यवहार करता है तथा जल का दूसरा अणु एक प्रोटॉन ग्रहण करता है एवं उसी समय क्षारक की तरह व्यवहार करता है। निम्नलिखित साम्यावस्था स्थापित होती है–

$$\underset{\text{अम्ल}}{H_2O(l)} + \underset{\text{क्षारक}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{संयुग्मी अम्ल}}{H_3O^+(aq)} + \underset{\text{संयुग्मी क्षारक}}{OH^-(aq)}$$

वियोजन स्थिरांक को हम इस तरह प्रदर्शित करते हैं–

$$K = [H_3O^+]\,[OH^-] \,/\, [H_2O] \qquad (7.26)$$

जल की सांद्रता को हर से हटा देते हैं, क्योंकि इसकी सांद्रता स्थिर रहती है। $[H_2O]$ को साम्य स्थिरांक सम्मिलित

© NCERT not to be republished

करने पर नया स्थिरांक K_w प्राप्त होता है, जिसे जल का **आयनिक गुणनफल** कहते हैं।

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (7.27)$$

298 K पर प्रायोगिक रूप H^+ आयन की सांद्रता 1.0×10^{-7} M पाई गई है और जल के वियोजन से उत्पन्न H^+ और OH^- आयनों की संख्या बराबर होती है,

हाइड्रॉक्सिल आयनों की सांद्रता, $[OH^-] = [H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ M

इस प्रकार, 298 K पर K_w का मान

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (1 \times 10^{-7})^2 = 1 \times 10^{-14}\ M^2 \quad (7.28)$$

K_w का मान ताप पर निर्भर करता है, क्योंकि यह साम्यावस्था स्थिरांक है।

शुद्ध जल का घनत्व 1000 g/L है और इसका मोलर द्रव्यमान 18.0 g /mol है। इससे शुद्ध जल की मोलरता हम इस तरह निकाल सकते हैं–

$$[H_2O] = (1000\ g\ /L)(1\ mol/18.0\ g) = 55.55\ M.$$

इस प्रकार, वियोजित एवं अवियोजित योजित जल का अनुपात–

$$10^{-7} / (55.55) = 1.8 \times 10^{-9} \text{ or } \sim 2 \text{ in } 10^{-9}$$

(इस प्रकार साम्य मुख्यत: अवियोजित जल के अणुओं की ओर रहता है।)

अम्लीय, क्षारीय और उदासीन जलीय विलयनों को H_3O^+ एवं OH^- की सांद्रताओं के सापेक्षिक मानों द्वारा विभेदित किया जा सकता है–

अम्लीय : $[H_3O^+] > [OH^-]$

उदासीन : $[H_3O^+] = [OH^-]$

क्षारीय : $[H_3O^+] < [OH^-]$

7.11.2 pH स्केल

हाइड्रोनियम आयन की मोलरता में सांद्रता को एक लघुगुणकीय मापक्रम (Logarithmic Scale) में सरलता से प्रदर्शित किया जाता है, जिसे **pH स्केल** कहा जाता है।

हाइड्रोजन आयन की सक्रियता (a_{H^+}) के ऋणात्मक 10 आधारीय लघुगुणकीय मान को pH कहते हैं। कम सांद्रता (<0.01M) पर हाइड्रोजन आयन की सक्रियता, संख्यात्मक रूप से इसकी मोलरता, जो (H^+) द्वारा प्रदर्शित की जाती है, के तुल्य होती है। हाइड्रोजन आयन की सक्रियता की कोई इकाई नहीं होती है, इसे इस समीकरण द्वारा परिभाषित किया जा सकता है–

$$a_{H^+} = [H^+] / mol\ L^{-1}$$

निम्नलिखित समीकरण pH एवं हाइड्रोजन आयन सांद्रता में संबंध दर्शाता है–

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log \{[H^+] / mol\ L^{-1}\}$$

इस प्रकार HCl के अम्लीय विलयन (10^{-2} M) के pH का मान = 2 होता है। इसी तरह NaOH के एक क्षारीय विलयन, जिसमें $[OH^-] = 10^{-4}$ तथा $[H_3O^+] = 10^{-10}$ M की pH = 10 होगी। शुद्ध तथा उदासीन जल में 298 K पर हाइड्रोजन आयन की सांद्रता 10^{-7}M होती है, इसलिए इसका $pH = -\log (10^{-7}) = 7$ होगा।

यदि कोई जलीय विलयन अम्लीय है, तो उसका pH 7 से कम एवं यदि वह क्षारीय है, तो उसका pH 7 से अधिक होगा।

इस प्रकार,

अम्लीय विलयन की pH < 7

क्षारीय विलयन की pH < 7

उदासीन विलयन की pH = 7

अब 298K पर पुनर्विचार समीकरण 7.28 पर करें–

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$$

समीकरण के दोनों ओर का ऋणात्मक लघुगुणक लेने पर:

$$-\log K_w = -\log \{[H_3O^+]\,[OH^-]\}$$
$$= -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$
$$= -\log 10^{-14}$$

$$pK_w = pH + pOH = 14 \quad (7.29)$$

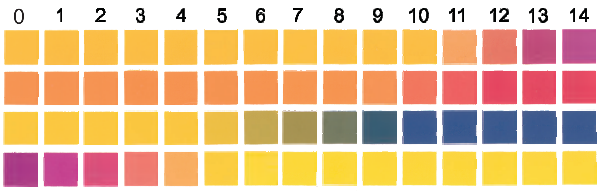
ध्यान देने योग्य बात यह है कि यद्यपि K_w का मान तापक्रम के साथ परिवर्तित होता है। तथापि तापक्रम के साथ pH के मान में परिवर्तन इतने कम होते हैं कि हम अकसर उसकी उपेक्षा कर देते हैं।

pK_w जलीय विलयनों के लिए महत्त्वपूर्ण राशि होती है। यह हाइड्रोजन तथा हाइड्रोक्सिल आयनों की सांद्रता को नियंत्रित करती है, चूँकि इनका गुणनफल स्थिरांक होता है। अत: यह ध्यानवत रहे कि pH मापक्रम लघुगुणक होता है। pH के मान में एक इकाई परिवर्तन का अर्थ है $[H^+]$ की सांद्रता में गुणक 10 का परिवर्तन। इसी प्रकार यदि हाइड्रोजन आयन सांद्रता $[H^+]$ में 100 गुणक का परिवर्तन हो, तो pH के मान में 2 इकाई का परिवर्तन होगा। अब आप समझ गए होंगे कि क्यों ताप द्वारा pH में परिवर्तन की उपेक्षा हम कर देते हैं।

जैविक एवं प्रसाधन-संबंधी अनुप्रयोगों में विलयन के pH का मापन अत्यधिक आवश्यक है। pH पेपर, जो विभिन्न pH वाले विलयन में भिन्न-भिन्न रंग देता है, की सहायता से

© NCERT not to be republished

pH के लगभग मान का पता लगाया जा सकता है। आजकल चार पट्टीवाला pH पेपर मिलता है। एक ही पर भिन्न-भिन्न पट्टियाँ भिन्न-भिन्न रंग देती हैं (चित्र 7.11) pH पेपर द्वारा 1-14 तक के pH मान लगभग 0.5 की यथार्थता तक ज्ञात किया जा सकता है।



चित्र 7.11: समान pH पर भिन्न रंग देनेवाली pH पेपर की चार पट्टियाँ

उच्च यथार्थता के लिए pH मीटर का उपयोग किया जाता है। pH मीटर एक ऐसा यंत्र है, जो परीक्षण-विलयन के विद्युत्-विभव पर आधारित pH का मापन 0.001 यथार्थता तक करता है। आजकल बाजार में कलम के बराबर आकारवाले pH मीटर उपलब्ध हो गए हैं। कुछ सामान्य पदार्थों की pH सारणी 7.5 में दी गई है–

उदाहरण 7.16

पेय पदार्थ के नमूने में हाइड्रोजन आयन की सांद्रता 3.8×10^{-3}M है। इसका pH क्या होगा?

हल

$pH = -\log[3.8 \times 10^{-3}] = -\{\log[3.8] + \log[10^{-3}]\}$

$= -\{(0.58) + (-3.0)\} = -\{-2.42\} = 2.42$

अत: पेय पदार्थ का pH 2.42 है यह अम्लीय है।

उदाहरण 7.17

1.0×10^{-8}M HCl विलयन के pH की गणना करें।

हल

$2H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_3O^+\ (aq) + OH^-(aq)$

$K_w = [OH^-][\,] = 10^{-14}$

माना $x=[OH^-]=$ जल से प्राप्त H_3O^+ ।

H_3O^+ सांद्रता (i) जो घुलित HCl से प्राप्त होती है जैसे–

$HCl\ (aq) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_3O^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$ तथा (ii) जलके आयनीकाण से प्राप्त होती है। यहाँ दोनों H_3O^+ उद्गमों पर विचार करना होगा–

$[H_3O^+] = 10^{-8} + x$

$K_w = (10^{-8} + x)(x) = 10^{-14}$

अथवा $x^2 + 10^{-8}x - 10^{-14} = 0$

$[OH^-] = x = 9.5 \times 10^{-8}$

अत: pOH = 7.02 तथा pH = 6.98

7.11.3 दुर्बल अम्लों के आयनन स्थिरांक

आइए, जलीय विलयन में आंशिक रूप से आयनित एक दुर्बल अम्ल HX पर विचार करें। निम्नलिखित समीकरणों में से किसी भी समीकरण द्वारा अवियोजित HX एवं आयनों $H^+(aq)$ तथा $X^-(aq)$ के मध्य स्थापित साम्यावस्था को प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$HX(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + X^-(aq)$$

प्रारंभिक सांद्रता (M)

c 0 0

माना α आयनीकरण की मात्रा है।

सांद्रता में परिवर्तन (M)

$-c\alpha$ $+c\alpha$ $+c\alpha$

सारणी 7.5 कुछ सामान्य पदार्थों की pH के मान

द्रव के नाम	pH	द्रव के नाम	pH
NaOH का संतृप्त विलयन	~15	काली कॉफी	5.0
0.1 M NaOH विलयन	13	टमाटर का रस	~4.2
चूने का पानी	10.5	मृदु पेय पदार्थ तथा सिरका	~3.0
मिल्क ऑफ मैग्नीशिया	10	नीबू-पानी	~2.2
अंडे का सफेद भाग, समुद्री जल	7.8	जठर-रस	~1.2
मानव-रुधिर	7.4	1M HCl विलयन	~0
दूध	6.8	सांद्र HCl	~–1.0
मानव-श्लेष्मा	6.4		

© NCERT not to be republished

साम्य सांद्रता (M)

$c-c\alpha$ $c\alpha$ $c\alpha$

जहाँ c = अवियोजित अम्ल HX की प्रारंभिक सांद्रता तथा α = HX के आयनन की मात्रा है।

इन संकेतकों का उपयोग कर के हम उपर्युक्त अम्ल वियोजन साम्य के लिए साम्यावस्था स्थिरांक व्युत्पन्न कर सकते हैं।

$K_a = c^2\alpha^2 / c(1-\alpha) = c\alpha^2 / (1-\alpha)$

K_a को अम्ल HX का **वियोजन या आयनन स्थिरांक** कहते हैं। इसे वैकल्पिक रूप से हम इस प्रकार मोलरता के रूप में प्रदर्शित कर सकते हैं–

$$K_a = [H^+][X^-] / [HX] \quad (7.30)$$

किसी निश्चित ताप पर K_a का मान अम्ल HX की प्रबलता का माप है, अर्थात् K_a का मान जितना अधिक होगा, अम्ल उतना ही अधिक प्रबल होगा। K_a विमारहित राशि है, जिसमें सभी स्पीशीज़ की सांद्रता की मानक-अवस्था 1M है।

कुछ चुने हुए अम्लों के आयनन-स्थिरांक सारणी 7.6 में दिए गए हैं।

हाइड्रोजन आयन सांद्रता के लिए *pH* मापक्रम इतना उपयोगी है कि इसे pK_w के अतिरिक्त अन्य स्पीशीज़ एवं राशियों के लिए भी प्रयुक्त किया गया है।

इस प्रकार,

$$pK_a = -\log (K_a) \quad (7.31)$$

अम्ल के आयनन स्थिरांक K_a तथा प्रारंभिक सांद्रता c ज्ञात होने पर समस्त स्पीशीज़ की साम्य सांद्रता तथा अम्ल के आयनन की मात्रा से विलयन की pH की गणना संभव है।

सारणी 7.6 298K पर कुछ चुने हुए दुर्बल अम्लों के आयनन स्थिरांक के मान

अम्ल	आयनन स्थिरांक (Ka)
हाइड्रोफ्लुरिक अम्ल (HF)	3.5×10^{-4}
नाइट्रस अम्ल (HNO_2)	4.5×10^{-4}
फार्मिक अम्ल (HCOOH)	1.8×10^{-4}
नियासीन (C_5H_4NCOOH)	1.5×10^{-5}
ऐसीटिक अम्ल (CH_3COOH)	1.74×10^{-5}
बेन्जोइक अम्ल (C_6H_5COOH)	6.5×10^{-5}
हाइपोक्लोरस अम्ल (HClO)	3.0×10^{-8}
हाइड्रोसायनिक अम्ल (HCN)	4.9×10^{-10}
फीनॉल (C_6H_5OH)	1.3×10^{-10}

दुर्बल वैद्युत्अपघट्य की pH इन पदों से निकाली जा सकती है–

पद-1 वियोजन से पूर्व उपस्थित स्पीशीज़ को ब्रॅन्स्टेद लोरी अम्ल/क्षारक के रूप में ज्ञात किया जाता है।

पद-2 सभी संभावित अभिक्रियाओं के लिए संतुलित समीकरण लिखे जाते हैं, जैसे–स्पीशीज़, जो अम्ल एवं क्षारक दोनों के रूप में कार्य करती है।

पद-3 उच्च K_a वाली अभिक्रिया को प्राथमिक अभिक्रिया के रूप में चिह्नित किया जाता है, जबकि अन्य अभिक्रियाएं पूरक अभिक्रियाएं होती हैं।

पद-4 प्राथमिक अभिक्रिया की सभी स्पीशीज़ के निम्न मानों को सारणी के रूप में सूचीबद्ध किया जाता है–

(क) प्रारंभिक सांद्रता, c

(ख) साम्य की ओर अग्रसर होने पर आयनन की मात्रा α के रूप में सांद्रता में परिवर्तन

(ग) साम्य सांद्रता

पद-5 मुख्य अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक समीकरण में साम्य सांद्रताओं को रखकर α के लिए हल करते हैं।

पद-6 मुख्य अभिक्रिया की स्पीशीज़ की सांद्रता की गणना करते हैं।

पद-7 pH की गणना

$pH = -\log [H_3O^+]$

उपर्युक्त विधि को इस उदाहरण से समझाया गया है–

उदाहरण 7.18

HF का आयनन स्थिरांक 3.2×10^{-4} है। 0.22M विलयन में HF की आयनन की मात्रा की और विलयन में उपस्थित समस्त स्पीशीज़ (H_3O^+, F^- तथा HF) की सांद्रता तथा pH की गणना कीजिए।

हल

निम्नलिखित प्रोटॉन स्थानांतरण अभिक्रियाएं संभव हैं–

(1) $HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^- \quad K_a = 3.2 \times 10^{-4}$

(2) $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

$K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

क्योंकि $K_a >> K_w$, मुख्य अभिक्रिया

$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$

प्रारंभिक सांद्रता (M)

0.02 0 0 (0)

सांद्रता परिवर्तन (M)

-0.02α $+0.02\alpha$ $+0.02\alpha$

साम्य सांद्रता (M)

$0.02 - 0.02\ \alpha$ $0.02\ \alpha$ 0.02α

साम्य अभिक्रिया के लिए साम्य सांद्रताओं को प्रतिस्थापित करने पर

$K_a = (0.02\alpha)^2 / (0.02 - 0.02\alpha) = 0.02\ \alpha^2 / (1 - \alpha) = 3.2 \times 10^{-4}$

हमें निम्नलिखित द्विघात समीकरण प्राप्त होता है–

$\alpha^2 + 1.6 \times 10^{-2}\alpha - 1.6 \times 10^{-2} = 0$

द्विघात-समीकरण को हल करने पर α के दो मान प्राप्त होते हैं–

$\alpha = + 0.12$ और -0.12

α का ऋणात्मक मान संभव नहीं है। अत: $\alpha = 0.12$

स्पष्ट है कि आयनन मात्रा, $\alpha = 0.12$ हो तो अन्य स्पीशीज़ (जैसे–HF, F^- तथा H_3O^+) की साम्य सांद्रताएँ इस प्रकार हैं–

$[H_3O^+] = [F^-] = c\alpha = 0.02 \times 0.12 = 2.4 \times 10^{-3}$ M

$[HF] = c(1 - \alpha) = 0.02\ (1 - 0.12) = 17.6 \times 10^{-3}$ M

$pH = -\log[H^+] = -\log(2.4 \times 10^{-3}) = 2.62$

उदाहरण 7.19

0.1M एकल क्षारीय अम्ल का pH 4.50 है। साम्यावस्था पर H^+, A^- तथा HA की सांद्रता की गणना कीजिए। साथ ही एकल क्षारीय अम्ल के K_a तथा pK_a के मान की भी गणना कीजिए।

हल

$pH = -\log\ [H^+]$

$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.50} = 3.16 \times 10^{-5}$

$[H^+] = [A^-] = 3.16 \times 10^{-5}$

$K_a = [H^+][A^-] / [HA]$

$[HA]_{साम्य} = 0.1 - (3.16 \times 10^{-5}) \simeq 0.1$

$K_a = (3.16 \times 10^{-5})^2 / 0.1 = 1.0 \times 10^{-8}$

$pK_a = -\log(10^{-8}) = 8$

वैकल्पिक रूप से 'वियोजन प्रतिशतता' किसी दुर्बल अम्ल की सामर्थ्य की गणना का उपयोगी मापक्रम है। इसे इस प्रकार दिया गया है–

$$= [HA]_{वियोजित}/[HA]_{आरंभिक} \times 100\% \quad (7.32)$$

उदाहरण 7.20

0.08 M हाइपोक्लोरस अम्ल (HOCl) के विलयन के pH की गणना कीजिए। अम्ल का आयनन स्थिरांक 2.5×10^{-5} है। HOCl की वियोजन-प्रतिशतता ज्ञात कीजिए।

हल

$HOCl(aq) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + ClO^-(aq)$

प्रारंभिक सांद्रता (M)

0.08 0 0

साम्यावस्था के लिए परिवर्तन (M)

$-x$ $+x$ $+x$

साम्य सांद्रता (M)

$0.08 - x$ x x

$K_a = \{[H_3O^+][ClO^-] / [HOCl]\}$

$= x^2 / (0.08 - x)$

$x^2 / 0.08 = 2.5 \times 10^{-5}$

$x^2 = 2.0 \times 10^{-6}$, इस प्रकार, $x = 1.41 \times 10^{-3}$

$[H^+] = 1.41 \times 10^{-3}$ M.

अत:

वियोजन प्रतिशतता $= \{[HOCl]_{वियोजित} / [HOCl]_{आरंभिक}\}$

$\times 100 = 1.41 \times 10^{-3} \times 10^2 / 0.08 = 1.76\ \%$.

$pH = -\log(1.41 \times 10^{-3}) = 2.85$.

7.11.4 दुर्बल क्षारकों का आयनन

क्षारक MOH का आयनन निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है–

$$MOH(aq) \rightleftharpoons M^+(aq) + OH^-(aq)$$

अम्ल आयनन साम्यावस्था की तरह दुर्बल क्षारक (MOH) आंशिक रूप से धनायन M^+ एवं ऋणायन OH^- में आयनित होता है। क्षारक आयनन के साम्यावस्था-स्थिरांक को **क्षारक आयनन-स्थिरांक** कहा जाता है। इसे हम K_b से प्रदर्शित करते हैं। सभी स्पीशीज़ की साम्यावस्था सांद्रता मोलरता में निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित की जाती है–

$$K_b = [M^+][OH^-] / [MOH] \quad (7.33)$$

विकल्पत: यदि c = क्षारक की प्रारंभिक सांद्रता और

α = क्षारक के आयनन की मात्रा

© NCERT not to be republished

जब साम्यावस्था प्राप्त होती है, तब साम्य स्थिरांक निम्नलिखित रूप से लिखा जा सकता है–

कुछ चुने हुए क्षारकों के आयनन-स्थिरांक K_b के मान सारणी 7.7 में दिए गए हैं।

सारणी 7.7 298 K पर कुछ दुर्बल क्षारकों के आयनन-स्थिरांक के मान

क्षारक	K_b
डाइमेथिलऐमिन $(CH_3)_2NH$	5.4×10^{-4}
ट्राइएथिलऐमिन $(C_2H_5)_3N$	6.45×10^{-5}
अमोनिया NH_3 or NH_4OH	1.77×10^{-5}
क्विनीन (एक वानस्पतिक उत्पाद)	1.10×10^{-6}
पिरीडीन C_5H_5N	1.77×10^{-9}
ऐनिलीन $C_6H_5NH_2$	4.27×10^{-10}
यूरिया $CO (NH_2)_2$	1.3×10^{-14}

कई कार्बनिक यौगिक ऐमीन्स की तरह दुर्बल क्षारक हैं। ऐमीन्स अमोनिया के व्युत्पन्न हैं, जिनमें एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु अन्य समूहों द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं। जैसे– मेथिलऐमीन, कोडीन, क्विनीन तथा निकोटिन, सभी बहुत दुर्बल क्षारक हैं। इसलिए इनके K_b के मान बहुत छोटे होते हैं। अमोनिया जल में निम्नलिखित अभिक्रिया के फलस्वरूप OH^- आयन उत्पन्न करती है–

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

हाइड्रोजन आयन सांद्रता हेतु pH स्केल इतना उपयोगी है कि इसे अन्य स्पीशीज़ एवं राशियों के लिए भी प्रयुक्त किया गया है। इस प्रकार

$$pK_b = -\log (K_b) \qquad (7.34)$$

उदाहरण 7.21

0.004 M हाइड्रेजीन विलयन का pH 9.7 है। इसके K_b तथा pK_b की गणना कीजिए।

हल

$$NH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons NH_2NH_3^+ + OH^-$$

हम pH से हाइड्रोजन आयन सांद्रता की गणना कर सकते हैं। हाइड्रोजन आयन सांद्रता ज्ञात करके और जल के आयनिक गुणनफल से हम हाइड्रॉक्सिल आयन की सांद्रता की गणना करते हैं। इस प्रकार,

$[H^+]$ = antilog (–pH) = antilog (–9.7)
$= 1.67 \times 10^{-10}$

$[OH^-] = K_w / [H^+] = 1 \times 10^{-14} / 1.67 \times 10^{-10}$
$= 5.98 \times 10^{-5}$

संगत हाइड्रेजीनियम आयन की सांद्रता का मान भी हाइड्रॉक्सिल आयन की सांद्रता के समान होगा। इन दोनों आयनों की सांद्रता बहुत कम है। अत: अवियोजित क्षारक की सांद्रता 0.004 M ली जा सकती है। इस प्रकार,

$K_b = [NH_2NH_3^+][OH^-] / [NH_2NH_2]$
$= (5.98 \times 10^{-5})^2 / 0.004 = 8.96 \times 10^{-7}$
$pK_b = -\log K_b = -\log(8.96 \times 10^{-7}) = 6.04.$

उदाहरण 7.22

0.2M NH_4Cl तथा 0.1 M NH_3 के मिश्रण से बने विलयन के pH की गणना कीजिए। NH_3 विलयन की $pK_b = 4.75$ है।

हल

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

NH_3 का आयनन स्थिरांक

K_b = antilog ($-pK_b$) अर्थात्,

$K_b = 10^{-4.75} = 1.77 \times 10^{-5}$ M

$NH_3 + H_2O$	$\rightleftharpoons NH_4^+$	$+ OH^-$
प्रारंभिक सांद्रता (M)		
0.10	0.20	0
साम्यावस्था पर परिवर्तन (M)		
–x	+x	+x
साम्यावस्था पर (M)		
0.10 – x	0.20 + x	x

$K_b = [NH_4^+][OH^-] / [NH_3]$
$= (0.20 + x)(x) / (0.1 - x) = 1.77 \times 10^{-5}$

K_b का मान कम है। 0.1M एवं 0.2 M की तुलना में x को हम उपेक्षित कर सकते हैं।

$[OH^-] = x = 0.88 \times 10^{-5}$

इसलिए $[H^+] = 1.12 \times 10^{-9}$

$pH = -\log[H^+] = 8.95$

7.11.5 K_a तथा K_b में संबंध

इस अभ्यास में हम पढ़ चुके हैं कि K_a तथा K_b क्रमश: अम्ल और क्षारक की सामर्थ्य को दर्शाते हैं। संयुग्मी अम्ल-क्षार युग्म में ये एक-दूसरे से सरलतम रूप से संबंधित होते हैं। यदि एक का मान ज्ञात है, तो दूसरे को ज्ञात किया जा सकता है। NH_4^+

© NCERT not to be republished

तथा NH_3 के उदाहरण की विवेचना करते हैं–

$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq)$

$K_a = [H_3O^+][NH_3] / [NH_4^+] = 5.6 \times 10^{-10}$

$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

$K_b = [NH_4^+][OH^-] / NH_3 = 1.8 \times 10^{-5}$

नेट: $2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$

$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}\ M$

K_a NH_4^+ का अम्ल के रूप में तथा K_b, NH_3 की क्षार के रूप में सामर्थ्य दर्शाता है। नेट अभिक्रिया में ध्यान देने योग्य बात यह है कि जोड़ी गई अभिक्रिया में साम्य स्थिरांक का मान K_a तथा K_b के गुणनफल के बराबर होता है–

$K_a \times K_b = \{[H_3O^+][NH_3] / [NH_4^+]\} \times \{[NH_4^+][OH^-] / [NH_3]\}$

$= [H_3O^+][OH^-] = K_w$

$= (5.6 \times 10^{-10}) \times (1.8 \times 10^{-5}) = 1.0 \times 10^{-14}\ M$

इसे इस सामान्यीकरण द्वारा बताया जा सकता है– **दो या ज्यादा अभिक्रियाओं को जोड़ने पर उनकी नेट या अभिक्रिया का साम्यावस्था-स्थिरांक प्रत्येक अभिक्रिया के साम्यावस्था-स्थिरांक के गुणनफल के बराबर होता है।**

$K_{नेट} = K_1 \times K_2 \times ......$ (3.35)

इसी प्रकार संयुग्मी क्षार युग्म के लिए

$K_a \times K_b = K_w$ (7.36)

यदि एक का मान ज्ञात हो, तो अन्य को ज्ञात किया जा सकता है। यह ध्यान देना चाहिए कि प्रबल अम्ल का संयुग्मी क्षार दुर्बल तथा दुर्बल अम्ल का संयुग्मी क्षार प्रबल होता है।

वैकल्पिक रूप से उपर्युक्त समीकरण $K_w = K_a \times K_b$ को क्षारक-वियोजन साम्यावस्था अभिक्रिया से भी हम प्राप्त कर सकते हैं–

$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq)$

$K_b = [BH^+][OH^-] / [B]$

चूँकि जल की सांद्रता स्थिर रहती है, अत: इसे हर से हटा दिया गया है और वियोजन स्थिरांक में सम्मिलित कर दिया गया है। उपयुक्त समीकरण को $[H^+]$ से गुण करने तथा भाग देने पर–

$K_b = [BH^+][OH^-][H^+] / [B][H^+]$

$= \{[OH^-][H^+]\}\{[BH^+] / [B][H^+]\}$

$= K_w / K_a$

$K_a \times K_b = K_w$

यह ध्यान देने याग्य बात है कि यदि दोनों ओर लघुगुणक लिया जाए, तो संयुग्मी अम्ल तथा क्षार के मानों को संबंधित किया जा सकता है–

$pK_a + pK_b = pK_w = 14$ (298K पर)

उदाहरण 7.23

0.05 M अमोनिया विलयन की आयनन मात्रा तथा pH ज्ञात कीजिए। अमोनिया के आयनन-स्थिरांक का मान तालिका 7.7 में दिया गया है। अमोनिया के संयुग्मी अम्ल का आयनन स्थिरांक भी ज्ञात कीजिए।

हल

जल में NH_3 का आयनन इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

(7.33) समीकरण का उपयोग कर के हम हाइड्रोक्सिल आयन की सांद्रता की गणना कर सकते हैं–

$[OH^-] = c\,\alpha = 0.05\,\alpha$

$K_b = 0.05\,\alpha^2 / (1 - \alpha)$

α का मान कम है, अत: समीकरण में दाईं ओर के हर 1 की तुलना में α को नगण्य मान सकते हैं।

अत:

$K_b = c\,\alpha^2$ or $\alpha = \sqrt{(1.77 \times 10^{-5} / 0.05)}$

$= 0.018.$

$[OH^-] = c\,a = 0.05 \times 0.018 = 9.4 \times 10^{-4} M.$

$[H^+] = K_w / [OH^-] = 10^{-14} / (9.4 \times 10^{-4})$

$= 1.06 \times 10^{-11}$

$pH = -\log(1.06 \times 10^{-11}) = 10.97.$

संयुग्मी अम्ल क्षार युग्म के लिए संबंध प्रयुक्त करने पर

$K_a \times K_b = K_w$

तालिका 7.7 से प्राप्त NH_3 के K_b का मान रखने पर हम NH_4^+ के संयुग्मी अम्ल की सांद्रता निकाल सकते हैं।

$K_a = K_w / K_b = 10^{-14} / 1.77 \times 10^{-5}$

$= 5.64 \times 10^{-10}$

7.11.6 द्वि एवं बहु क्षारकी अम्ल तथा द्वि एवं बहु अम्लीय क्षारक

ऑक्सेलिक अम्ल, सल्फ्यूरिक अम्ल एवं फास्फोरिक अम्ल आदि कुछ अम्लों में प्रति अणु एक से अधिक आयनित होने

© NCERT not to be republished

वाले प्रोटॉन होते हैं। ऐसे अम्लों को बहु-क्षारकी या पॉलिप्रोटिक अम्ल के नाम से जाना जाता है। उदाहरणार्थ–द्विक्षारकीय अम्ल H_2X के लिए आयनन अभिक्रिया निम्नलिखित समीकरणों द्वारा दर्शाई जाती है–

$$H_2X(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HX^-(aq)$$

$$HX^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + X^{2-}(aq)$$

तथा संगत साम्यावस्था समीकरण निम्नलिखित है–

$$K_{a_1} = \{[H^+][HX^-]\} / [H_2X] \quad (8.16)$$

तथा $$K_{a_2} = \{[H^+][X^{2-}]\} / [HX^-] \quad (8.17)$$

K_{a_1} एवं K_{a_2} को अम्ल H_2X का प्रथम एवं द्वितीय आयनन-स्थिरांक कहते हैं। इसी प्रकार H_3PO_4 जैसे त्रिक्षारकीय अम्ल के लिए तीन आयनन-स्थिरांक हैं। कुछ पॉलीप्रोटिक अम्लों के आयनन-स्थिरांकों के मान सारणी 7.8 में अंकित हैं।

सारणी 7.8 298 K पर कुछ सामान्य पॉलीप्रोटिक अम्लों के आयनन-स्थिरांक

अम्ल	Ka_1	Ka_2	Ka_3
ऑक्सेलिक अम्ल	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
एस्कार्बिक अम्ल	7.4×10^{-4}	1.6×10^{-12}	
सल्फ्यूरस अम्ल	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
सल्फ्यूरिक अम्ल	अत्यधिक	1.2×10^{-2}	
कार्बोनिक अम्ल	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
साइट्रिक अम्ल	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
फास्फोरिक अम्ल	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}

इस प्रकार देखा जा सकता है कि बहु प्रोटिक अम्ल के उच्च कोटि के आयनन (K_{a_2}, K_{a_3}) स्थिरांकों का मान निम्न कोटि के आयनन-स्थिरांक (K_a) से कम होते हैं। इसका कारण यह है कि स्थिर विद्युत्-बलों के कारण ऋणात्मक आयन से धनात्मक प्रोटॉन निष्कासित करना मुश्किल है। इसे अनावेशित H_2CO_3 तथा आवेशित HCO_3^- से प्रोटॉन निष्कासन से देखा जा सकता है। इसी प्रकार द्विआवेशित HPO_4^{2-} ऋणायन से $H_2PO_4^-$ की तुलना में प्रोटॉन का निष्कासन कठिन होता है।

बहु प्रोटिक अम्ल विलयन में अम्लों का मिश्रण होता है H_2A जैसे द्विप्रोटिक अम्ल के लिए, H_2A, HA^- और A^{2-} का मिश्रण होता है। प्राथमिक अभिक्रिया में H_2A का वियोजन तथा H_3O^+ सम्मिलित होता है, जो वियोजन के प्रथम चरण से प्राप्त होता है।

7.11.7 अम्ल-सामर्थ्य को प्रभावित करनेवाले कारक

अम्ल तथा क्षारकों की मात्रात्मक सामर्थ्य की विवेचना के पश्चात् हम किसी दिए हुए अम्ल को pH मान की गणना कर सकते हैं। परंतु यह जिज्ञासा उत्पन्न होती है कि कुछ अम्ल अन्य की तुलना में प्रबल क्यों होते हैं? इन्हें अधिक प्रबल बनानेवाले कारक क्या हैं? इसका उत्तर एक जटिल तथ्य है। लेकिन मुख्य रूप से हम यह कह सकते हैं कि एक अम्ल की वियोजन की सीमा H – A बंध की **सामर्थ्य** एवं **ध्रुवणता** पर निर्भर करती है।

सामान्यत: जब H – A बंध की सामर्थ्य घटती है, अर्थात् बंध के वियोजन में आवश्यक ऊर्जा घटती है, तो HA का अम्ल-सामर्थ्य बढ़ता है। इसी प्रकार जब HA आबंध अधिक ध्रुवीय होता है, अर्थात् H तथा A परमाणुओं के मध्य विद्युत्-ऋणता का अंतर बढ़ता है और आवेश पृथक्करण दृष्टिगत होता है, तो आबंध का वियोजन सरल हो जाता है, जो अम्लीयता में वृद्धि करता है।

परंतु यह ध्यान देने योग्य बात यह है कि जब तत्त्व A आवर्त सारणी के उसी समूह के तत्त्व हों, तो बंध की ध्रुवीय प्रकृति की तुलना में H – A आबंध सामर्थ्य अम्लीयता के निर्धारण में प्रमुख कारक होता है। वर्ग में नीचे की ओर जाने पर ज्यों-ज्यों A का आकार बढ़ता है, त्यों-त्यों H – A आबंध सामर्थ्य घटती है तथा अम्ल सामर्थ्य बढ़ती है। उदाहरणार्थ–

आकार में वृद्धि →

HF << HCl << HBr << HI

अम्ल सामर्थ्य में वृद्धि →

इसी प्रकार H_2S, H_2O से प्रबलतर अम्ल है।

परंतु जब हम आवर्त सारणी के एक ही आवर्त के तत्त्वों की विवेचना करते हैं तो H – A आबंध की ध्रुवणता अम्ल-सामर्थ्य को निर्धारित करने में महत्त्वपूर्ण कारक हो जाती है। ज्यों-ज्यों A की विद्युत्ऋणता बढ़ती है, त्यों-त्यों अम्ल की सामर्थ्य भी बढ़ती है। उदाहरणार्थ–

A की विद्युत्ऋणता में वृद्धि →

$CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$

अम्ल सामर्थ्य में वृद्धि →

7.11.8 अम्लों एवं क्षारकों के आयनन में सम आयन प्रभाव

आइए, ऐसीटिक अम्ल का उदाहरण लें, जिसका वियोजन इस साम्यावस्था द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है–

$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$

अथवा $HAc(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + Ac^-(aq)$

$K_a = [H^+][Ac^-] / [HAc]$

ऐसीटिक अम्ल के विलयन में ऐसीटेट आयन को मिलाने पर हाइड्रोजन आयनों की सांद्रता घटती है। इसी प्रकार यदि बाह्य स्रोत से H^+ आयन मिलाए जाएँ, तो साम्यावस्था अवियोजित ऐसीटिक अम्ल की तरफ विस्थापित हो जाती है, अर्थात् उस दिशा में अग्रसर होती है, जिससे हाइड्रोजन आयन सांद्रता $[H^+]$ घटती है। यह घटना सम आयन प्रभाव का उदाहरण है। किसी ऐसे पदार्थ के मिलने से जो विघटन साम्य में पूर्व से उपस्थित आयनिक स्पीशीज़ को और उपलब्ध करवाकर साम्यावस्था को विस्थापित करता है, वह **'सम आयन प्रभाव'** कहलाता है।

अत: हम कह सकते हैं कि सम आयन प्रभाव ला-शातेलिये सिद्धांत पर आधारित है, जिसे हम खंड 7.8 में पढ़ चुके हैं।

0.05 M ऐसीटेट आयन को 0.05 M ऐसीटिक अम्ल में मिलाने पर pH की गणना हम इस प्रकार कर सकते हैं–

$HAc(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + Ac^-(aq)$

प्रारंभिक सांद्रता (M)

0.05 0 0.05

यदि x ऐसीटिक अम्ल में आयनन की मात्रा हों, तो

सांद्रता में परिवर्तन (M)

–x +x +x

साम्य सांद्रता (M)

0.05-x x 0.05+x

इस प्रकार

$K_a = [H^+][Ac^-]/[H\,Ac] = \{(0.05+x)(x)\}/(0.05-x)$

दुर्बल अम्ल के लिए K_a कम होता है $x << 0.05$

अत: $(0.05 + x) \approx (0.05 - x) \approx 0.05$

$1.8 \times 10^{-5} = (x)(0.05 + x) / (0.05 - x)$

$= x(0.05) / (0.05) = x = [H^+] = 1.8 \times 10^{-5} M$

$pH = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$

उदाहरण 7.24

0.10 M अमोनिया विलयन की pH की गणना कीजिए। इस विलयन के 50 mL को 0.10 M के HCl के 25.0 mL से अभिक्रिया करवाने पर pH की गणना कीजिए। अमोनिया का वियोजन स्थिरांक $K_b = 1.77 \times 10^{-5}$ है।

हल

$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$

$K_b = [NH_4^+][OH^-] / [NH_3] = 1.77 \times 10^{-5}$

उदासीनीकरण से पूर्व

$[NH_4^+] = [OH^-] = x$

$[NH_3] = 0.10 - x \simeq 0.10$

$x^2 / 0.10 = 1.77 \times 10^{-5}$

$x = 1.33 \times 10^{-3} = [OH^-]$

इसलिए $[H^+] = K_w / [OH^-] = 10^{-14} / 10^{-14}/(1.33 \times 10^{-3}) = 7.51 \times 10^{-12}$

$pH = -\log(7.5 \times 10^{-12}) = 11.12$

25 mL 0.1M HCl विलयन (अर्थात् 2.5 मिली मोल HCl) को 50 mL 0.1 M अमोनिया विलयन (अर्थात् 5 mL मोल NH_3) में मिलाने पर 2.5 मिली मोल अमोनिया अणु उदासीनीकृत हो जाते हैं। शेष 75 mL विलयन में अनुदासीनीकृत 2.5 मिलीमोल NH_3 अणु तथा 2.5 मिलीमोल NH_4^+ रह जाते हैं।

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

2.5 2.5 0 0

साम्यावस्था पर

0 0 2.5 2.5

परिणामी 75 mL विलयन में 2.5 मिलीमोल NH_4^+ आयन (0.033 M) तथा 2.5 मिलीमोल अनुदासीनीकृत NH_3 अणु (0.033 M) रह जाते हैं। साम्यावस्था में यह NH_3 इस प्रकार रहता है–

$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

0.033M – y y y

जहाँ $y = [OH^-] = [NH_4^+]$

परिणामी 75 mL विलयन, उदासीनीकरण के पश्चात् 2.5 मिलीमोल NH_4^+ आयन (0.033 M) से युक्त होता है। अत: NH_4^+ की कुल सांद्रता इस प्रकार दी जाती है–

$[NH_4^+] = 0.033 + y$

चूँकि y कम है, $[NH_4OH] \simeq 0.033$ M तथा $[NH_4^+] \simeq 0.033M$.

हम जानते हैं कि

$K_b = [NH_4^+][OH^-] / [NH_4OH]$

$= y(0.033)/(0.033) = 1.77 \times 10^{-5}$ M

अत: $y = 1.77 \times 10^{-5} = [OH^-]$

$[H^+] = 10^{-14} / 1.77 \times 10^{-5} = 0.56 \times 10^{-9}$

$pH = 9.24$

7.11.9 लवणों का जल-अपघटन एवं इनके विलयन का pH

अम्लों तथा क्षारकों के निश्चित अनुपात में अभिक्रिया द्वारा बनाए गए लवणों का जल में आयनन होता है। आयनन द्वारा बने धनायन, ऋणायन जलीय विलयन में जलयोजित होते हैं या जल से अभिक्रिया करके अपनी प्रकृति के अनुसार अम्ल या क्षार का पुर्नरूत्पादन करते हैं। जल तथा धनायन अथवा ऋणायन या दोनों से होने वाली अन्योन्य प्रक्रिया को 'जल-अपघटन' कहते हैं। इस अन्योन्य क्रिया से pH प्रभावित होती है। प्रबल क्षारकों द्वारा दिए गए धनायन (उदाहरणार्थ– Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} आदि) तथा प्रबल अम्लों द्वारा दिए गए ऋणायन (उदाहरणार्थ– Cl^-, Br^-, NO_3^-, ClO_4^- आदि) केवल जल-योजित होते हैं, जल-अपघटित नहीं होते हैं। इसलिए प्रबल अम्लों तथा प्रबल क्षारों से बने लवणों के घोल उदासीन होते हैं। यानी उनका pH 7 होती है। यद्यपि अन्य प्रकार के लवणों का जल अपघटन होता है।

अब हम निम्नलिखित लवणों के जल-अपघटन पर विचार करते हैं:

(i) दुर्बल अम्लों एवं प्रबल क्षारकों के लवण, उदाहरणार्थ– CH_3COONa

(ii) प्रबल अम्लों एवं दुर्बल क्षारकों के लवण, उदाहरणार्थ– NH_4Cl, तथा

(iii) दुर्बल अम्लों एवं दुर्बल क्षारकों के लवण, उदाहरणार्थ– CH_3COONH_4

प्रथम उदाहरण में CH_3COONa, दुर्बल अम्ल CH_3COOH तथा प्रबल क्षार NaOH का लवण है, जो जलीय विलयन में पूर्णतया आयनित हो जाता है।

$$CH_3COONa(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

इस प्रकार बने ऐसीटेट आयन जल के साथ जल अपघटित होकर ऐसीटिक अम्ल तथा OH^- आयनों का निर्माण करते हैं–

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

ऐसीटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल है ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$), जो विलयन में अनायनित ही रहता है। इसके कारण विलयन में OH^- आयनों की सांद्रता में वृद्धि हो जाती है, जो विलयन को क्षारीय बनाती है। इस प्रकार बने विलयन की pH 7 से ज्यादा होती है।

इसी प्रकार दुर्बल क्षारक NH_4OH तथा प्रबल अम्ल HCl से बना NH_4Cl जल में पूर्णतया आयनित हो जाता है।

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

अमोनियम आयनों का जल अपघटन होने से NH_4OH और H^+ आयन बनते हैं।

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4OH(aq) + H^+(aq)$$

अमोनियम हाइड्रॉक्साइड ($K_b = 1.77 \times 10^{-5}$) एक दुर्बल क्षारक है। यह विलयन में अनायनित रहता है। इसके परिणामस्वरूप विलयन में H^+ आयन सांद्रता बढ़ जाती है और विलयन को अम्लीय बना देती है। अत: NH_4Cl के जल में विलयन का pH 7 से कम होगा।

दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षारक द्वारा बनाए गए लवण CH_3COONH_4 के जल-अपघटन को देखें। इसके द्वारा दिए गए आयनों का अपघटन इस प्रकार होता है–

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$$

CH_3COOH तथा NH_4OH आंशिक रूप से इस प्रकार आयनीकृत रहते हैं–

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

विस्तार से गणना किए बिना कहा जा सकता है कि जल-अपघटन की मात्रा विलयन की सांद्रता से स्वतंत्र होती है। अत: विलयन का pH है–

$$pH = 7 + ½ (pK_a - pK_b) \quad (7.38)$$

विलयन का pH 7 से ज्यादा होगा, यदि अंतरधनात्मक हो तथा pH 7 से कम होगा, यदि अंतर ऋणात्मक हो–

उदाहरण 7.25

ऐसीटिक अम्ल का pK_a तथा अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का pK_b क्रमश: 4.76 और 4.75 है। अमोनियम ऐसीटेट विलयन की pH की गणना कीजिए।

हल

$$pH = 7 + ½ [pK_a - pK_b]$$
$$= 7 + ½ [4.76 - 4.75]$$
$$= 7 + ½ [0.01] = 7 + 0.005 = 7.005$$

7.12 बफ़र-विलयन

शरीर में उपस्थित कई तरल (उदाहरणार्थ–रक्त या मूत्र) के निश्चित pH होते हैं। इनके pH में हुआ परिवर्तन शरीर के ठीक से काम न करने (Malfunctioning) का सूचक है। कई रासायनिक एवं जैविक अभिक्रियाओं में भी pH का

© NCERT not to be republished

नियंत्रण बहुत महत्त्वपूर्ण होता है। कई औषधीय एवं प्रसाधनीय संरूपणों (Consmetic Formulation) को किसी विशेष pH पर रखा जाता है एवं शरीर में प्रविष्ट कराया जाता है। **ऐसे विलयन, जिनका pH तनु करने अथवा अम्ल या क्षारक की थोड़ी सी मात्रा मिलाने के बाद भी अपरिवर्तित रहता है, 'बफर-विलयन' कहलाते हैं।** ज्ञात pH के विलयन के अम्ल को pK_a तथा क्षारक के pK_b के विदित मानों तथा अम्लों और लवणों के अनुपात या अम्लों तथा क्षारकों के अनुपात के नियंत्रण द्वारा बनाते हैं। ऐसिटिक अम्ल तथा सोडियम एसिटेट का मिश्रण लगभग pH, 4.75 का बफ़र विलयन देता है तथा अमोनियम क्लोराइड एवं अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का मिश्रण pH, 9.25 देता है। बफ़र विलयनों के बारे में उच्च कक्षाओं में हम और अधिक पढ़ेंगे।

7.12.1. बफ़र विलयन बनाना

pK_a, pK_b और साम्यस्थिरांक का ज्ञान हमें ज्ञात pH का बफ़र विलयन बनाने में सहायता करता है। आइए देखें कि हम यह कैसे कर सकते हैं।

अम्लीय-ब.फर बनाना

अम्लीय pH का बफ़र बनाने के लिए हम दुर्बल अम्ल और इसके द्वारा प्रबल क्षार के साथ बनाए जाने वाले लवण का उपयोग करते हैं। हम pH, दुर्बल अम्ल के साम्य स्थिरांक K_b और दुर्बल अम्ल और इसके संयुग्मित क्षारक की सांद्रताओं के अनुपात में सम्बंध स्थापित करने वाला समीकरण स्थापित करते हैं। एक सामान्य स्थिति में जहाँ दुर्बल अम्ल HA जल में आयनीकृत होता है,

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

इसके लिए हम निम्नलिखित व्यंजक लिख सकते हैं–

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

उपरोक्त व्यंजक को पुर्नव्यवस्थित करने पर

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

दोनों ओर का लघुगणक लेने के बाद पदों को पुनर्व्यवस्थित करने पर हमें प्राप्त होता है–

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

अथवा $$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \qquad (7.39)$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{संयुग्मित क्षारक, } A^-]}{[\text{अम्ल, } HA]} \qquad (7.40)$$

व्यंजक (7.40) हेन्डर्सन-हासेलबल्ख समीकरण कहलाता है। $\frac{[A^-]}{[HA]}$, संयुग्मित क्षारक (ऋणायन) और मिश्रण में उपस्थित अम्ल की सांद्रताओं का अनुपात है। अम्ल दुर्बल होने के कारण बहुत कम आयनीकृत होता है और सांद्रता [HA], बफ़र बनाने को लिए गए अम्ल की सांद्रता से लेशमात्र ही भिन्न होती है। साथ ही, अधिकतर संयुग्मित क्षारक, $[A^-]$, अम्ल के लवण के आयनीकृत होने से प्राप्त होता है। इसलिए संयुग्मित क्षारक की सांद्रता लवण की सांद्रता से केवल लेशमात्र भिन्न होगी। इसलिए समीकरण (7.40) निम्नलिखित प्रकार से रूपांतरित हो जाता है–

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]}$$

यदि समीकरण (7.39) में, $[A^-]$ की सांद्रता [HA] की सांद्रता के बराबर हो तो $pH = pK_a$ होगा, क्योंकि log1 का मान शून्य होता है। इसलिए यदि हम अम्ल और लवण (संयुग्मित क्षारक) की मोलर सांद्रता बराबर लें तो बफ़र का pH अम्ल के pK_a के बराबर होगा। अतः अपेक्षित pH का बफ़र बनाने के लिए हम ऐसे अम्ल का चयन करते हैं जिसका pK_a अपेक्षित pH के बराबर होता है। ऐसीटिक अम्ल का pK_a मान 4.76 होता है, इसलिए ऐसीटिक अम्ल और सोडियम ऐसीटेट को बराबर मात्रा में लेकर बनाए गए बफ़र का pH लगभग 4.76 होगा।

दुर्बल क्षारक और इसके संयुग्मित अम्ल से बने बफ़र का ऐसा ही विश्लेषण निम्नलिखित परिणाम देगा,

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{संयुग्मित अम्ल, } BH^+]}{[\text{क्षारक, } B]} \qquad (7.41)$$

© NCERT not to be republished

बफ़र विलयन के pH का परिकलन, समीकरण pH + pOH =14 का उपयोग करके किया जा सकता है।

हमें ज्ञात है कि pH + pOH = pK_w और pK_a + pK_b = pK_w। इन मानों को समीकरण (7.41) में रखने पर इसका निम्नलिखित रूपांतरण प्राप्त होता है–

$$pK_w - pH = pK_w - pK_a + \log \frac{[\text{संयुग्मित अम्ल, } BH^+]}{[\text{क्षारक, } B]}$$

अथवा

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{संयुग्मित अम्ल, } BH^+]}{[\text{क्षारक, } B]} \quad (7.42)$$

यदि क्षारक और इसके संयुग्मित अम्ल (धनायन) की सांद्रता बराबर हो तो बफ़र विलयन का pH क्षारक के pK_a के बराबर होगा। अमोनिया का pK_a मान **9.25** होता है, अतः 9.25 pH का बफ़र एक समान सांद्रता वाले अमोनिया विलयन और अमोनियम क्लोराइड विलयन से बनाया जा सकता है। अमोनियम क्लोराइड और अमोनियम हाइड्रॉक्साइड से बने बफ़र विलयन के लिए समीकरण (7.42) का स्वरूप होगा–

$$pH = 9.25 + \log \frac{[\text{संयुग्मित अम्ल, } BH^+]}{[\text{क्षारक, } B]}$$

बफ़र विलयन के pH पर तनुकरण का असर नहीं पड़ता क्योंकि लघुगणक के अंतर्गत आने वाला पद अपरिवर्तित रहता है।

7.13 अल्पविलेय लवणों की विलेयता साम्यावस्था

हमें ज्ञात है कि जल में आयनिक ठोसों की विलेयता में बहुत अंतर रहता है। इनमें से कुछ तो इतने अधिक विलेय (जैसे कैल्सियम क्लोराइड) हैं कि वे प्रकृति में आर्द्रताग्राही होते हैं तथा वायुमंडल से जल-वाष्प शोषित कर लेते हैं। कुछ अन्य (जैसे लीथियम फ्लुओराइड) की विलेयता इतनी कम है कि इन्हें सामान्य भाषा में 'अविलेय' कहते हैं। विलेयता कई बातों पर निर्भर करती है, जिनमें से मुख्य है, लवण की जालक ऊष्मा (Lattice Enthalpy) तथा विलयन में आयनों की विलायक एंथैल्पी है। एक लवण को विलायक में घोलने के लिए आयनों के मध्य प्रबल आकर्षण बल (जालक एंथैल्पी) से आयन-विलायक अन्योन्य क्रिया अधिक होनी चाहिए। आयनों की विलायक एंथैल्पी को विलायकीयन के रूप में निरूपित करते हैं, जो सदैव ऋणात्मक होती है। अतः विलायकीय प्रक्रिया में ऊर्जा मुक्त होती है। विलायकीयन ऊर्जा की मात्रा विलायक की प्रकृति पर निर्भर होती है। अध्रुवीय (सहसंयोजक) विलायक में विलायकीयन एंथैल्पी की मात्रा कम होती है, जो लवण की जालक ऊर्जा को पराथव (Overcome) करने में सक्षम नहीं है। परिणामस्वरूप लवण अध्रुवी विलायक में नहीं घुलता है। यदि कोई लवण एक सामान्य नियम से जल में घुल सकता है, तो इसकी विलायकीयन एंथैल्पी लवण की जालक एंथैल्पी से अधिक होनी चाहिए। प्रत्येक लवण की एक अभिलाक्षणीय विलेयता होती है, जो ताप पर निर्भर करती है। प्रत्येक लवण की अपनी विशिष्ट विलेयता होती है। यह ताप पर निर्भर करती है। हम इन लवणों को इनकी विलेयता के आधार पर तीन वर्गों में विभाजित करते हैं–

वर्ग I	विलेय	विलेयता > 0.1 M
वर्ग II	कुछ कम विलेय	0.01 < विलेयता < 0.1 M
वर्ग III	अल्प विलेय	विलेयता < 0.01 M

अब हम अन्य विलेय आयनिक लवण तथा इसके संतृप्त जलीय विलयन के बीच साम्यावस्था पर विचार करेंगे।

7.13.1 विलेयता गुणनफल स्थिरांक

आइए, बेरियम सल्फेट सदृश ठोस लवण, जो इसके संतृप्त जलीय विलयन के संपर्क में है, पर विचार करें। अघुलित ठोस तथा इसके संतृप्त विलयन के आयन के मध्य साम्यावस्था को निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है–

$$BaSO_4(s) \underset{}{\overset{\text{जल}}{\rightleftharpoons}} Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq),$$

साम्यावस्था स्थिरांक निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है–

$$K = \{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]\} / [BaSO_4]$$

शुद्ध ठोस पदार्थ की सांद्रता स्थिर होती है।

अतः: $K_{sp} = K[BaSO_4] = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ (7.43)

K_{sp} को 'विलेयता गुणनफल-स्थिरांक' या 'विलेयता गुणनफल' कहते हैं। उपरोक्त समीकरण में K_{sp} का प्रायोगिक मान 298 K पर 1.1×10^{-10} है। इसका अर्थ यह है कि ठोस बेरियम सल्फेट, जो अपने संतृप्त विलयन के साथ

© NCERT not to be republished

साम्यावस्था में है, के लिए बेरियम तथा सल्फेट आयनों की सांद्रताओं का गुणनफल इसके विलेयता-गुणनफल स्थिरांक के तुल्य होता है। इन दोनों आयनों की सांद्रता बेरियम सल्फेट की मोलर-विलेयता के बराबर होगी। यदि मोलर विलेयता 'S' हो, तो

$1.1 \times 10^{-10} = (S)(S) = S^2$ या $S = 1.05 \times 10^{-5}$

इस प्रकार बेरियम सल्फेट की मोलर-विलेयता 1.05×10^{-5} mol L^{-1} होगी।

कोई लवण वियोजन के फलस्वरूप भिन्न-भिन्न आवेशों वाले दो या दो से अधिक ऋणायन या धनायन दे सकता है। उदाहरण के लिए– आइए, हम जिर्कोनियम फॉस्फेट $(Zr^{4+})_3(PO_4^{3-})_4$ सदृश लवण पर विचार करें, जो चार धनावेशवाले तीन जिर्कोनियम आयनों एवं तीन ऋण आवेशवाले 4 फास्फेट ऋणायनों में वियोजित होता है। यदि जिर्कोनियम फास्फेट की मोलर-विलेयता 'S' हो, तो इस यौगिक के रससमीकरणमितीय अनुपात के अनुसार

$[Zr^{4+}] = 3S$ तथा $[PO_4^{3-}] = 4S$ होंगे।

अतः $K_{sp} = (3S)^3 (4S)^4 = 6912 (S)^7$

या $S = \{K_{sp} / (3^3 \times 4^4)\}^{1/7} = (K_{sp} / 6912)^{1/7}$

यदि किसी ठोस लवण, जिसका सामान्य सूत्र $M_x^{p+} X_y^{q-}$ हो, जो अपने संतृप्त विलयन के साथ साम्यावस्था में हो तथा जिसकी मोलर-विलेयता 'S' ही, को निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है–

$$M_xX_y(s) \rightleftharpoons xM^{p+}(aq) + yX^{q-}(aq)$$

(यहाँ $x \times p^+ = y \times q^-$)

तथा इसका विलेयता-गुणनफल स्थिरांक निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है–

$$K_{sp} = [M^{p+}]^x[X^{q-}]^y = (xS)^x(yS)^y \quad (7.44)$$

$$= x^x \cdot y^y \cdot S^{(x+y)}$$

$$S^{(x+y)} = K_{sp} / x^x \cdot y^y$$

इसलिए $S = (K_{sp} / x^x \cdot y^y)^{1/x+y}$ (7.45)

समीकरण में जब एक या अधिक स्पीशीज़ की सांद्रता उनकी साम्यावस्था सांद्रता नहीं होती है, तब K_{sp} को Q_{sp} से व्यक्त किया जाता है (देखें इकाई 7-6-2)। स्पष्ट है कि साम्यावस्था पर $K_{sp} = Q_{sp}$ होता है, किंतु अन्य परिस्थितियों में यह अवक्षेपण या विलयन (Dissolution) प्रक्रियाओं का संकेत देता है। सारणी 7-9 में 298 K पर कुछ सामान्य लवणों के विलेयता-गुणनफल स्थिरांकों के मान दिए गए हैं।

सारणी 7.9 298K पर कुछ सामान्य आयनिक लवणों के विलेयता-गुणनफल स्थिरांक K_{sp} के मान

लवण का नाम	सूत्र	K_{sp}
सिल्वर ब्रोमाइड	$AgBr$	5.0×10^{-13}
सिल्वर कार्बोनेट	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}
सिल्वर क्रोमेट	Ag_2CrO_4	1.1×10^{-12}
सिल्वर क्लोराइड	$AgCl$	1.8×10^{-10}
सिल्वर सल्फेट	AgI	8.3×10^{-17}
ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड	Ag_2SO_4	1.4×10^{-5}
बेरियम क्रोमेट	$Al(OH)_3$	1.3×10^{-33}
बेरियम फ्लुओराइड	$BaCrO_4$	1.2×10^{-10}
बेरियम सल्फेट	BaF_2	1.0×10^{-6}
कैल्सियम कार्बोनेट	$BaSO_4$	1.1×10^{-10}
कैल्सियम फ्लुओराइड	$CaCO_3$	2.8×10^{-9}
कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड	CaF_2	5.3×10^{-9}
कैल्सियम ऑक्सेलेट	$Ca(OH)_2$	5.5×10^{-6}
कैल्सियम सल्फेट	CaC_2O_4	4.0×10^{-9}
कैडमियम हाइड्रॉक्साइड	$CaSO_4$	9.1×10^{-6}
कैडमियम सल्फाइड	$Cd(OH)_2$	2.5×10^{-14}
क्रोमियम हाइड्रॉक्साइड	CdS	8.0×10^{-27}
क्यूप्रस ब्रोमाइड	$Cr(OH)_3$	6.3×10^{-31}
क्यूप्रिक कार्बोनेट	$CuBr$	5.3×10^{-9}
क्यूप्रस क्लोराइड	$CuCO_3$	1.4×10^{-10}
क्यूप्रिक हाइड्रॉक्साइड	$CuCl$	1.7×10^{-6}
क्यूप्रस आयोडाइड	$Cu(OH)_2$	2.2×10^{-20}
क्यूप्रिक सल्फाइड	CuI	1.1×10^{-12}
फेरस कार्बोनेट	CuS	6.3×10^{-36}
फेरस हाइड्रॉक्साइड	$FeCO_3$	3.2×10^{-11}
फेरिक हाइड्रॉक्साइड	$Fe(OH)_2$	8.0×10^{-16}
फेरस सल्फाइड	$Fe(OH)_3$	1.0×10^{-38}
मरक्यूरस ब्रोमाइड	FeS	6.3×10^{-18}
मरक्यूरस क्लोराइड	Hg_2Br_2	5.6×10^{-23}
मरक्यूरस आयोडाइड	Hg_2Cl_2	1.3×10^{-18}
मरक्यूरस सल्फेट	Hg_2I_2	4.5×10^{-29}
मरक्यूरिक सल्फाइड	Hg_2SO_4	7.4×10^{-7}
मैग्नीशियम कार्बोनेट	HgS	4.0×10^{-53}
मैग्नीशियम फ्लुओराइड	$MgCO_3$	3.5×10^{-8}
मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड	MgF_2	6.5×10^{-9}
मैग्नीशियम ऑक्सेलेट	$Mg(OH)_2$	1.8×10^{-11}
मैंगनीज कार्बोनेट	MgC_2O_4	7.0×10^{-7}
मैंगनीज सल्फाइड	$MnCO_3$	1.8×10^{-11}
मैंगनीज सल्फाइड	MnS	2.5×10^{-13}
निकैल हाइड्रॉक्साइड	$Ni(OH)_2$	2.0×10^{-15}
निकैल सल्फाइड	NiS	4.7×10^{-5}
लेड ब्रोमाइड	$PbBr_2$	4.0×10^{-5}
लेड कार्बोनेट	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}
लेड क्लोराइड	$PbCl_2$	1.6×10^{-5}
लेड फ्लुओराइड	PbF_2	7.7×10^{-8}
लेड हाइड्रॉक्साइड	$Pb(OH)_2$	1.2×10^{-15}
लेड आयोडाइड	PbI_2	7.1×10^{-9}
लेड सल्फेट	$PbSO_4$	1.6×10^{-8}
लेड सल्फाइड	PbS	8.0×10^{-28}
स्टेनस हाइड्रॉक्साइड	$Sn(OH)_2$	1.4×10^{-28}
स्टेनस सल्फाइड	SnS	1.0×10^{-25}
स्ट्रॉन्शियम कार्बोनेट	$SrCO_3$	1.1×10^{-10}
स्ट्रॉन्शियम फ्लुओराइड	SrF_2	2.5×10^{-9}
स्ट्रॉन्शियम सल्फेट	$SrSO_4$	3.2×10^{-7}
थैलस ब्रोमाइड	$TlBr$	3.4×10^{-6}
थैलस क्लोराइड	$TlCl$	1.7×10^{-4}
थैलस आयोडाइड	TlI	6.5×10^{-8}
जिंक कार्बोनेट	$ZnCO_3$	1.4×10^{-11}
जिंक हाइड्रॉक्साइड	$Zn(OH)_2$	1.0×10^{-15}
जिंक सल्फाइड	ZnS	1.6×10^{-24}

© NCERT not to be republished

7.13.2 आयनिक लवणों की विलेयता पर सम आयन प्रभाव

ला-शातलिए सिद्धांत के अनुसार, यह आशा की जाती है कि यदि किसी लवण विलयन में किसी एक आयन की सांद्रता बढ़ाने पर आयन अपने विपरीत आवेश के आयन के साथ संयोग करेगा तथा विलयन से कुछ लवण तब तक अवक्षेपित होगा, जब तक एक बार पुनः $K_{sp} = Q_{sp}$ न हो जाए। यदि किसी आयन की सांद्रता घटा दी जाए, तो कुछ और लवण घुलकर दोनों आयनों की सांद्रता बढ़ा देंगे, ताकि फिर $K_{sp} = Q_{sp}$ हो जाए। यह विलेय लवणों के लिए भी लागू हैं, सिवाय इसके कि आयनों की उच्च सांद्रता के कारण Q_{sp} व्यंजक में मोलरता के स्थान पर हम सक्रियता (activities) का प्रयोग करते हैं। इस प्रकार सोडियम क्लोराइड के संतृप्त विलयन में HCl के वियोजन से प्राप्त क्लोराइड आयन की सांद्रता (सक्रियता) बढ़ जाने के कारण सोडियम क्लोराइड का अवक्षेपण हो जाता है। इस विधि से प्राप्त सोडियम क्लोराइड बहुत ही शुद्ध होता है। इस प्रकार हम सोडियम अथवा मैग्नीशियम सल्फेट जैसी अशुद्धियाँ दूर कर लेते हैं। भारात्मक विश्लेषण में किसी आयन को बहुत कम विलेयता वाले उसके अल्प विलेय लवण के रूप में पूर्णरूपेण अवक्षेपित करने में भी सम आयन प्रभाव का प्रयोग किया जाता है। इस प्रकार हम भारात्मक विश्लेषण में सिल्वर आयन का अवक्षेपण सिल्वर क्लोराइड के रुप में, फेरिक अम्ल का अवक्षेपण फेरिक हाइड्रॉक्साइड के रुप में तथा अवक्षेपण बेरियम आयन का बेरियम सल्फेट के रूप में कर सकते हैं।

दुर्बल अम्ल के लवणों की विलेयता कम pH पर बढ़ती है, क्योंकि कम pH पर ऋणायन की सांद्रता इसके प्रोटॉनीकरण के कारण घटती है, जो लवण की विलेयता को बढ़ा देता है। इससे $K_{sp} = Q_{sp}$ हमें दो साम्यों को एक साथ संतुष्ट करना होता है, अर्थात् $K_{sp} = [M^+]\,[X^-]$,

$$HX(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + X^-(aq);$$

$$K_a = \frac{[H^+(aq)][X^-(aq)]}{[HX(aq)]}$$

$[X^-] / [HX] = K_a / [H^+]$

दोनों तरफ का व्युत्क्रम लेकर 1 जोड़ने पर हमें प्राप्त होगा

$$\frac{[HX]}{[X^-]} + 1 = \frac{[H^+]}{K_a} + 1$$

$$\frac{[HX] + [X^-]}{[X^-]} = \frac{[H^+] + K_a}{K_a}$$

पुनः व्युत्क्रम लेने पर हमें प्राप्त होगा $[X^-] / \{[X^-] + [HX]\} = f = K_a / (K_a + [H^+])$। यह देखा जा सकता है कि pH के घटने पर 'f' भी घटता है। यदि दी गई pH पर लवण की विलेयता S हो, तो

$K_{sp} = [S]\,[f\,S] = S^2\,\{K_a / (K_a + [H^+])\}$ एवं

$$S = \{K_{sp}\,([H^+] + K_a) / K_a\}^{1/2} \qquad (7.46)$$

अतः S, $[H^+]$ के बढ़ने या pH के घटने पर विलेयता बढ़ती है।

उदाहरण 7.26

यह मानते हुए कि किसी भी प्रकार के आयन जल से अभिक्रिया नहीं करते, शुद्ध जल में A_2X_3 की विलेयता की गणना कीजिए। A_2X_3 का विलेयता गुणनफल $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-23}$ है।

हल

$A_2X_3 \rightarrow 2A^{3+} + 3X^{2-}$

$K_{sp} = [A^{3+}]^2\,[X^{2-}]^3 = 1.1 \times 10^{-23}$

यदि $S = A_2X_3$, की विलेयता, तो

$[A^{3+}] = 2S;\ [X^{2-}] = 3S$

इस प्रकार $K_{sp} = (2S)^2(3S)^3 = 108S^5$

$= 1.1 \times 10^{-23}$

अतः $S^5 = 1 \times 10^{-25}$

$S = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L.

उदाहरण 7.27

दो अल्प विलेय लवणों $Ni(OH)_2$ एवं AgCN के विलेयता-गुणनफल के मान क्रमशः 2.0×10^{-15} एवं 6×10^{-17} हैं। कौन सा लवण अधिक विलेय है?

हल

$AgCN \rightleftharpoons Ag^+ + CN^-$

$K_{sp} = [Ag^+][CN^-] = 6 \times 10^{-17}$

$Ni(OH)_2 \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2OH^-$

$K_{sp} = [Ni^{2+}][OH^-]^2 = 2 \times 10^{-15}$

यदि $[Ag^+] = S_1$, तो $[CN^-] = S_1$

यदि $[Ni^{2+}] = S_2$, तो $[OH^-] = 2S_2$

$S_1^2 = 6 \times 10^{-17}$, $S_1 = 7.8 \times 10^{-9}$

$(S_2)(2S_2)^2 = 2 \times 10^{-15}$, $S_2 = 0.58 \times 10^{-4}$

AgCN से $Ni(OH)_2$ की विलेयता अधिक है।

© NCERT not to be republished

उदाहरण 7.28

0.10 M NaOH में Ni $(OH)_2$ की मोलर विलेयता की गणना किजिए। Ni $(OH)_2$ का आयनिक गुणनफल 2.0×10^{-15} है।

हल

माना कि Ni $(OH)_2$ की विलेयता S mol L^{-1} के विलेय होने से Ni^{2+} के (S) मोल एवं OH^- के 2S mol L^{-1} मोल लिटर बनते हैं, लेकिन OH^- की कुल सांद्रता OH^- (0.10 + 2S) mol L^{-1} होगी, क्योंकि विलयन में पहले से ही NaOH से प्राप्त 0.10 mol L^{-1} उपस्थित है।

$K_{sp} = 2.0 \times 10^{-15} = [Ni^{2+}] [OH^-]^2 = (S) (0.10 + 2S)^2$

चूँकि K_{sp} का मान कम है। 2S << 0.10 अत: (0.10 + 2S) ≈ 0.10

अर्थात् $2.0 \times 10^{-15} = S (0.10)^2$

$S = 2.0 \times 10^{-13}$ M = $[Ni^{2+}]$

सारांश

यदि द्रव से निकलनेवाले अणुओं की संख्या वाष्प से द्रव में लौटनेवाले अणुओं की संख्या के बराबर हो, तो साम्य स्थापित हो जाता है। यह गतिशील प्रकृति का होता है। साम्यावस्था भौतिक एवं रासायनिक, दोनों प्रक्रमों द्वारा स्थापित हो सकती है। इस अवस्था में अग्र एवं पश्च अभिक्रिया की दर समान होती है। उत्पादों की सांद्रता को अभिकारकों की सांद्रता से भाग देने पर हम प्रत्येक पद को रससमीकरणमितीय स्थिरांक के घात के रूप में **साम्य स्थिरांक** K_c को व्यक्त करते हैं।

अभिक्रिया $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ के लिए $K_c = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$

नियत ताप पर साम्यावस्था स्थिरांक का मान नियत रहता है। इस अवस्था में सभी स्थूल गुण जैसे सांद्रता, दाब आदि स्थिर रहते हैं। गैसीय अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक को K_p से व्यक्त करते हैं। इसमें साम्यावस्था स्थिरांक पद में सांद्रता के स्थान पर हम आंशिक दाब लिखते हैं। अभिक्रिया की दिशा का अनुमान अभिक्रिया भागफल Q_c से लगाया जाता है, जो साम्यावस्था पर K_c के बराबर होता है। 'ला-शातेलीए सिद्धांत', के अनुसार ताप, दाब, सांद्रता आदि कारकों में से किसी एक में परिवर्तन के कारण साम्यावस्था उसी दिशा में विस्थापित होती है, जो परिवर्तन के प्रभाव को कम या नष्ट कर सकें उसका उपयोग विभिन्न कारकों जैसे ताप, सांद्रता, दाब, उत्प्रेरक और अक्रिय गैसों के साम्य की दिशा पर प्रभाव के अध्ययन में किया जाता है तथा उत्पाद की मात्रा का नियंत्रण इन कारकों को नियंत्रित करके किया जा सकता है। अभिक्रिया मिश्रण के साम्यावस्था संगठन को उत्प्रेरक प्रभावित नहीं करता, किंतु अभिक्रिया की गति को नए निम्न ऊर्जा-पथ में अभिकारक से उत्पाद तथा विलोमत: उत्पाद से अभिकारक में बदलकर बढ़ाता है।

वे सभी पदार्थ, जो जलीय विलयन में विद्युत् का चालन करते हैं, 'विद्युत् अपघट्य' कहलाते हैं। अम्ल, क्षारक तथा लवण 'विद्युत् अपघट्य' हैं। ये जलीय विलयन में वियोजन या आयनन द्वारा धनायन एवं ऋणायन के उत्पादन के कारण विद्युत् का चालन करते हैं। प्रबल विद्युत् अपघट्य पूर्णत: वियोजित हो जाते हैं। दुर्बल विद्युत् अपघट्य में आयनित एवं अनायनित अणुओं के मध्य साम्य होता है। आरेनियस के अनुसार, जलीय विलयन में अम्ल, हाइड्रोजन आयन तथा क्षारक, हाइड्रॉक्सिल आयन देते हैं। संगत संयुग्मी अम्ल देता है। दूसरी ओर ब्रान्सटेड-लोरी ने अम्ल को प्रोटॉनदाता के कप में एवं क्षारक प्रोटॉनग्राही के कप में परिभाषित किया। जब एक ब्रान्स्टेड-लोरी अम्ल एक क्षारक से अभिक्रिया करता है, तब यह इसका संगत संयुग्मी क्षारक एवं क्रिया करने वाले क्षारक के संगत संयुग्मी अम्ल को बनाता है। इस प्रकार संयुग्मी अम्ल-क्षार में केवल एक प्रोटॉन का अंतर होता है। आगे, लूइस ने अम्ल को सामान्य रूप में इलेक्ट्रॉन युग्मग्राही एवं क्षारक को इलेक्ट्रॉन युग्मदाता के रूप में परिभाषित किया। आरेनियस की परिभाषा के अनुसार, दुर्बल अम्ल के वियोजन के लिए स्थिरांक (K_a) तथा दुर्बल क्षार के वियोजन के लिए स्थिरांक (K_b) के व्यंजक को विकसित किया गया। आयनन की मात्रा एवं उसकी सांद्रता पर निर्भरता तथा सम आयन का विवेचन किया गया है। हाइड्रोजन आयन की सांद्रता (सक्रियता) के लिए pH मापक्रम ($pH = -\log[H^+]$) प्रस्तुत किया गया है। तथा उसे अन्य राशियों के लिए विस्तारित किया ($pOH = -\log[OH^-]$) ; $pK_a = -\log[K_a]$; $pK_b = -\log[K_b$ तथा $pK_w = -\log[K_w]$ आदि) गया है। जल के आयनन का अध्ययन करने पर हम देखते हैं कि समीकरण $pH + pOH = pK_w$ हमेशा संतुष्ट होती है। प्रबल अम्ल एवं दुर्बल क्षार, दुर्बल अम्ल एवं प्रबल क्षार और दुर्बल अम्ल एवं दुर्बल क्षार के लवणों का जलीय विलयन में जल-अपघटन होता है। बफर विलयन की परिभाषा तथा उसके महत्त्व का संक्षिप्त वर्णन किया गया है। अल्प विलेय लवणों के विलेयता संबंधी साम्यों का वर्णन एवं विलेयता गुणांक स्थिरांक (K_{sp}) की व्युत्पत्ति करते हैं। इसका संबंध लवणों की विलेयता से स्थापित किया गया। विलयन से लवण के अवक्षेपण या उसके जल में विलेयता की शर्तों का निर्धारण किया गया है। सम आयन एवं अल्प विलेय लवणों की विलयेता के महत्त्व की भी विवेचना की गई है।

© NCERT not to be republished

विद्यार्थियों के लिए इस एकक से संबंधित निर्देशित क्रियाएँ

(क) विद्यार्थी विभिन्न ताजा फलों एवं सब्जियों के रसों, मृदु पेय, शरीर पदार्थों द्रवों एवं उपलब्ध जल के नमूनों का pH ज्ञात करने के लिए pH पेपर का उपयोग कर सकते हैं।

(ख) pH पेपर का उपयोग विभिन्न लवणों का विलयन की pH ज्ञात करने में भी किया जा सकता है। वह यह पता कर सकता/सकती है कि ये प्रबल/दुर्बल अम्लों या क्षारों से बनाए गए हैं।

(ग) वे सोडियम एसीटेट एवं एसीटिक अम्ल को मिश्रित कर कुछ बफर विलयन बना सकते हैं एवं pH पेपर का उपयोग कर उनका pH ज्ञात कर सकते हैं।

(घ) उन्हें विभिन्न pH के विलयनों में विभिन्न रंग प्रेक्षित करने के लिए सूचक दिए जा सकते हैं।

(ङ) सूचकों का उपयोग कर कुछ अम्ल क्षार अनुमापन कर सकते हैं।

(च) वे अल्प विलेय लवणों की विलेयता पर सम आयन प्रभाव को देख सकते हैं।

(छ) यदि विद्यालय में pH मीटर उपलब्ध हो, तो वे इससे pH माप कर उसकी pH पेपर से प्राप्त परिणामों से तुलना कर सकते हैं।

अभ्यास

7.1 एक द्रव को सीलबंद पात्र में निश्चित ताप पर इसके वाष्प के साथ साम्य में रखा जाता है। पात्र का आयतन अचानक बढ़ा दिया जाता है।

(क) वाष्प-दाब परिवर्तन का प्रारंभिक परिणाम क्या होगा?

(ख) प्रारंभ में वाष्पन एवं संघनन की दर कैसे बदलती है?

(ग) क्या होगा, जब कि साम्य पुनः अंतिम रूप से स्थापित हो जाएगा तब अंतिम वाष्प दाब क्या होगा?

7.2 निम्न साम्य के लिए K_c क्या होगा, यदि साम्य पर प्रत्येक पदार्थ की सांद्रताएँ हैं $[SO_2]= 0.60M$, $[O_2] = 0.82M$ एवं $[SO_3] = 1.90M$

$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

7.3 एक निश्चित ताप एवं कुल दाब 10^5 Pa पर आयोडीन वाष्प में आयतनानुसार 40% आयोडीन परमाणु होते हैं।

$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$

साम्य के लिए K_p की गणना कीजिए।

7.4 निम्नलिखित में से प्रत्येक अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक K_c का व्यंजक लिखिए–

(i) $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$

(ii) $2Cu(NO_3)_2(s) \rightleftharpoons 2CuO(s) + 4NO_2(g) + O_2(g)$

(iii) $CH_3COOC_2H_5(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + C_2H_5OH(aq)$

(iv) $Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s)$

(v) $I_2(s) + 5F_2 \rightleftharpoons 2IF_5$

7.5 K_p के मान से निम्नलिखित में से प्रत्येक साम्य के लिए K_c का मान ज्ञात कीजिए–

(i) $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$; $K_p = 1.8 \times 10^{-2}$ at 500 K

(ii) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$; $K_p = 167$ at 1073 K

not to be republished © NCERT

7.6 साम्य $NO (g) + O_3 (g) \rightleftharpoons NO_2 (g) + O_2 (g)$ के लिए 1000K पर $K_c = 6.3 \times 10^{14}$ है। साम्य में अग्र एवं प्रतीप दोनों अभिक्रियाएँ प्राथमिक रूप से द्विअणुक हैं। प्रतीप अभिक्रिया के लिए K_c क्या है?

7.7 साम्य स्थिरांक का व्यंजक लिखते समय समझाइए कि शुद्ध द्रवों एवं ठोसों को उपेक्षित क्यों किया जा सकता है?

7.8 N_2 एवं O_2 के मध्य निम्नलिखित अभिक्रिया होती है–

$2N_2 (g) + O_2 (g) \rightleftharpoons 2N_2O (g)$

यदि एक 10L के पात्र में 0.482 मोल N_2 एवं 0.933 मोल O_2 रखें जाएँ तथा एक ताप, जिसपर N_2O बनने दिया जाए तो साम्य मिश्रण का संघटन ज्ञात कीजिए $K_c = 2.0 \times 10^{-37}$।

7.9 निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार नाइट्रिक ऑक्साइड Br_2 से अभिक्रिया कर नाइट्रोसिल ब्रोमाइड बनाती है–

$2NO (g) + Br_2 (g) \rightleftharpoons 2NOBr (g)$

जब स्थिर ताप पर एक बंद पात्र में 0.087 मोल NO एवं 0.0437 मोल Br_2 मिश्रित किए जाते हैं, तब 0.0518 मोल NOBr प्राप्त होती है। NO एवं Br_2 की साम्य मात्रा ज्ञात कीजिए।

7.10 साम्य $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3 (g)$ के लिए 450K पर $K_p = 2.0 \times 10^{10}$ bar है। इस ताप पर K_c का मान ज्ञात कीजिए।

7.11 HI(g) का एक नमूना 0.2 atm दाब पर एक फ्लास्क में रखा जाता है। साम्य पर HI(g) का आंशिक दाब 0.04 atm है। यहाँ दिए गए साम्य के लिए K_p का मान क्या होगा?

$2HI (g) \rightleftharpoons H_2 (g) + I_2 (g)$

7.12 500K ताप पर एक 20L पात्र में N_2 के 1.57 मोल, H_2 के 1.92 मोल एवं NH_3 के 8.13 मोल का मिश्रण लिया जाता है। अभिक्रिया $N_2 (g) + 3H_2 (g) \rightleftharpoons 2NH_3 (g)$ के लिए K_c का मान 1.7×10^2 है। क्या अभिक्रिया-मिश्रण साम्य में है? यदि नहीं, तो नेट अभिक्रिया की दिशा क्या होगी?

7.13 एक गैस अभिक्रिया के लिए

$$K_c = \frac{[NH_3]^4 [O_2]^5}{[NO]^4 [H_2O]^6}$$ है, तो

इस व्यंजक के लिए संतुलित रासायनिक समीकरण लिखिए।

7.14 H_2O का एक मोल एवं CO का एक मोल 725 K ताप पर 10L के पात्र में लिए जाते हैं। साम्य पर 40% जल (भारात्मक) CO के साथ निम्नलिखित समीकरण के अनुसार अभिक्रिया करता है–

$H_2O (g) + CO (g) \rightleftharpoons H_2 (g) + CO_2 (g)$

अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक की गणना कीजिए।

7.15 700K ताप पर अभिक्रिया $H_2 (g) + I_2 (g) \rightleftharpoons 2HI (g)$ के लिए साम्य स्थिरांक 54.8 है। यदि हमने शुरू में HI(g) लिया हो, 700K ताप साम्य स्थापित हो, तथा साम्य पर 0.5 mol L^{-1} HI(g) उपस्थित हो, तो साम्य पर $H_2(g)$ एवं $I_2(g)$ की सांद्रताएँ क्या होंगी?

7.16 ICI, जिसकी सांद्रता प्रारंम्भ में 0.78 M है, को यदि साम्य पर आने दिया जाए, तो प्रत्येक की साम्य पर सांद्रताएँ क्या होंगी?

$2ICl (g) \rightleftharpoons I_2 (g) + Cl_2 (g);\quad K_c = 0.14$

7.17 नीचे दर्शाए गए साम्य में 899 K पर K_p का मान 0.04 atm है। C_2H_6 की साम्य पर सांद्रता क्या

© NCERT not to be republished

होगी यदि 4.0 atm दाब पर C_2H_6 को एक फ्लास्क में रखा गया है एवं साम्यावस्था पर आने दिया जाता है?

$C_2H_6\,(g) \rightleftharpoons C_2H_4\,(g) + H_2\,(g)$

7.18 एथेनॉल एवं ऐसीटिक अम्ल की अभिक्रिया से एथिल ऐसीटेट बनाया जाता है एवं साम्य को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

$CH_3COOH\,(l) + C_2H_5OH\,(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5\,(l) + H_2O\,(l)$

(i) इस अभिक्रिया के लिए सांद्रता अनुपात (अभिक्रिया-भागफल) Q_c लिखिए (टिप्पणी : यहाँ पर जल आधिक्य में नहीं हैं एवं विलायक भी नहीं है)

(ii) यदि 293K पर 1.00 मोल ऐसीटिक अम्ल एवं 0.18 मोल एथेनॉल प्रारंभ में लिये जाएं तो अंतिम साम्य मिश्रण में 0.171 मोल एथिल ऐसीटेट है। साम्य स्थिरांक की गणना कीजिए।

(iii) 0.5 मोल एथेनॉल एवं 1.0 मोल ऐसीटिक अम्ल से प्रारंभ करते हुए 293K ताप पर कुछ समय पश्चात् एथिल ऐसीटेट के 0.214 मोल पाए गए तो क्या साम्य स्थापित हो गया?

7.19 437K ताप पर निर्वात में PCl_5 का एक नमूना एक फ्लास्क में लिया गया। साम्य स्थापित होने पर PCl_5 की सांद्रता 0.5×10^{-1} mol L^{-1} पाई गई, यदि K_c का मान 8.3×10^{-3} है, तो साम्य पर PCl_3 एवं Cl_2 की सांद्रताएं क्या होंगी?

$PCl_5\,(g) \rightleftharpoons PCl_3\,(g) + Cl_2(g)$

7.20 लोह अयस्क से स्टील बनाते समय जो अभिक्रिया होती है, वह आयरन (II) ऑक्साइड का कार्बन मोनोक्साइड के द्वारा अपचयन है एवं इससे धात्विक लोह एवं CO_2 मिलते हैं।

$FeO\,(s) + CO\,(g) \rightleftharpoons Fe\,(s) + CO_2\,(g)$; $K_p = 0.265$ atm at 1050K

1050K पर CO एवं CO_2 के साम्य पर आंशिक दाब क्या होंगे, यदि उनके प्रारंभिक आंशिक दाब हैं–

$p_{CO} = 1.4$ atm एवं $p_{CO_2} = 0.80$ atm

7.21 अभिक्रिया $N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightleftharpoons 2NH_3\,(g)$ के लिए (500 K पर) साम्य स्थिरांक $K_c = 0.061$ है। एक विशेष समय पर मिश्रण का संघटन इस प्रकार है–

3.0 mol L^{-1} N_2, 2.0 mol L^{-1} H_2 एवं 0.5 mol L^{-1} NH_3 क्या अभिक्रिया साम्य में है? यदि नहीं, तो साम्य स्थापित करने के लिए अभिक्रिया किस दिशा में अग्रसर होगी?

7.22 ब्रोमीन मोनोक्लोराइड BrCl विघटित होकर ब्रोमीन एवं क्लोरीन देता है तथा साम्य स्थापित होता है:

$2BrCl\,(g) \rightleftharpoons Br_2\,(g) + Cl_2\,(g)$

इसके लिए 500K पर $K_c = 32$ है। यदि प्रारंभ में BrCl की सांद्रता 3.3×10^{-3} mol L^{-1} हो, तो साम्य पर मिश्रण में इसकी सांद्रता क्या होगी?

7.23 1127K एवं 1 atm दाब पर CO तथा CO_2 के गैसीय मिश्रण में साम्यावस्था पर ठोस कार्बन में 90.55% (भारात्मक) CO है।

$C\,(s) + CO_2\,(g) \rightleftharpoons 2CO\,(g)$

उपरोक्त ताप पर अभिक्रिया के लिए K_c के मान की गणना कीजिए।

7.24 298K पर NO एवं O_2 से NO_2 बनती है–

$NO\,(g) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) \rightleftharpoons NO_2\,(g)$

अभिक्रिया के लिए (क) $\Delta G^{\ominus}$ एवं (ख) साम्य स्थिरांक की गणना कीजिए–

$\Delta_f G^\ominus (NO_2) = 52.0\ kJ/mol$

$\Delta_f G^\ominus (NO) = 87.0\ kJ/mol$

$\Delta_f G^\ominus (O_2) = 0\ kJ/mol$

7.25 निम्नलिखित में से प्रत्येक साम्य में जब आयतन बढ़ाकर दाब कम किया जाता है, तब बतलाइए कि अभिक्रिया के उत्पादों के मोलों की संख्या बढ़ती है या घटती है या समान रहती है?

(क) $PCl_5 (g) \rightleftharpoons PCl_3 (g) + Cl_2 (g)$

(ख) $CaO (s) + CO_2 (g) \rightleftharpoons CaCO_3 (s)$

(ग) $3Fe (s) + 4H_2O (g) \rightleftharpoons Fe_3O_4 (s) + 4H_2 (g)$

7.26 निम्नलिखित में से दाब बढ़ाने पर कौन-कौन सी अभिक्रियाएँ प्रभावित होगी? यह भी बताएँ कि दाब परिवर्तन करने पर अभिक्रिया अग्र या प्रतीप दिशा में गतिमान होगी?

(i) $COCl_2 (g) \rightleftharpoons CO (g) + Cl_2 (g)$

(ii) $CH_4 (g) + 2S_2 (g) \rightleftharpoons CS_2 (g) + 2H_2S (g)$

(iii) $CO_2 (g) + C (s) \rightleftharpoons 2CO (g)$

(iv) $2H_2 (g) + CO (g) \rightleftharpoons CH_3OH (g)$

(v) $CaCO_3 (s) \rightleftharpoons CaO (s) + CO_2 (g)$

(vi) $4\ NH_3 (g) + 5O_2 (g) \rightleftharpoons 4NO (g) + 6H_2O(g)$

7.27 निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए 1024K पर साम्य स्थिरांक 1.6×10^5 है।

$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$

यदि HBr के 10.0 bar सीलयुक्त पात्र में डाले जाएँ, तो सभी गैसों के 1024K पर साम्य दाब ज्ञात कीजिए।

7.28 निम्नलिखित ऊष्माशोषी अभिक्रिया के अनुसार ऑक्सीकरण द्वारा डाइहाइड्रोजन गैस प्राकृतिक गैस से प्राप्त की जाती है–

$CH_4 (g) + H_2O (g) \rightleftharpoons CO (g) + 3H_2 (g)$

(क) उपरोक्त अभिक्रिया के लिए K_p का व्यंजक लिखिए।

(ख) K_p एवं अभिक्रिया मिश्रण का साम्य पर संघटन किस प्रकार प्रभावित होगा, यदि।

(i) दाब बढ़ा दिया जाए

(ii) ताप बढ़ा दिया जाए

(iii) उत्प्रेरक प्रयुक्त किया जाए

7.29 साम्य $2H_2(g) + CO (g) \rightleftharpoons CH_3OH (g)$ पर प्रभाव बताइए–

(क) H_2 मिलाने पर

(ख) CH_3OH मिलाने पर

(ग) CO हटाने पर

(घ) CH_3OH हटाने पर

7.30 473K पर फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड PCl_5 के विघटन के लिए K_c का मान 8.3×10^{-3} है। यदि विघटन इस प्रकार दर्शाया जाए, तो $PCl_5 (g) \rightleftharpoons PCl_3 (g) + Cl_2 (g) \quad \Delta_r H^\ominus = 124.0\ kJ\ mol^{-1}$

(क) अभिक्रिया के लिए K_c का व्यंजक लिखिए।

(ख) प्रतीप अभिक्रिया के लिए समान ताप पर K_c का मान क्या होगा?

(ग) यदि (i) और अधिक PCl_5 मिलाया जाए, (ii) दाब बढ़ाया जाए तथा (iii) ताप बढ़ाया जाए, तो K_c पर क्या प्रभाव होगा?

7.31 हाबर विधि में प्रयुक्त हाइड्रोजन को प्राकृतिक गैस से प्राप्त मेथैन को उच्च ताप की भाप से क्रिया कर बनाया जाता है। दो पदोंवाली अभिक्रिया में प्रथम पद में CO एवं H_2 बनती हैं। दूसरे पद में प्रथम पद में बनने वाली CO और अधिक भाप से अभिक्रिया करती है।

$CO (g) + H_2O (g) \rightleftharpoons CO_2 (g) + H_2 (g)$

यदि 400°C पर अभिक्रिया पात्र में CO एवं भाप का सममोलर मिश्रण इस प्रकार लिया जाए कि $p_{CO} = p_{H_2O} = 4.0$ bar, H_2 का साम्यावस्था पर आंशिक दाब क्या होगा? 400°C पर K_p = 10.1

7.32 बताइए कि निम्नलिखित में से किस अभिक्रिया में अभिकारकों एवं उत्पादों की सांद्रता सुप्रेक्ष्य होगी–

(क) $Cl_2 (g) \rightleftharpoons 2Cl (g)$ $K_c = 5 \times 10^{-39}$

(ख) $Cl_2 (g) + 2NO (g) \rightleftharpoons 2NOCl (g)$ $K_c = 3.7 \times 10^8$

(ग) $Cl_2 (g) + 2NO_2 (g) \rightleftharpoons 2NO_2Cl (g)$ $K_c = 1.8$

7.33 25°C पर अभिक्रिया $3O_2 (g) \rightleftharpoons 2O_3 (g)$ के लिए K_c का मान 2.0×10^{-50} है। यदि वायु में 25°C ताप पर O_2 की साम्यावस्था सांद्रता 1.6×10^{-2} है, तो O_3 की सांद्रता क्या होगी?

7.34 $CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$ अभिक्रिया एक लिटर फ्लास्क में 1300K पर साम्यावस्था में है। इसमें CO के 0.3 मोल, H_2 के 0.01 मोल, H_2O के 0.02 मोल एवं CH_4 की अज्ञात मात्रा है। दिए गए ताप पर अभिक्रिया के लिए K_c का मान 3.90 है। मिश्रण में CH_4 की मात्रा ज्ञात कीजिए।

7.35 संयुग्मी अम्ल-क्षार युग्म का क्या अर्थ है? निम्नलिखित स्पीशीज़ के लिए संयुग्मी अम्ल/क्षार बताइए–

HNO_2, CN^-, $HClO_4$, F^-, OH^-, CO_3^{2-} एवं S^{2-}

7.36 निम्नलिखित में से कौन से लूइस अम्ल है?

H_2O, BF_3, H^+ एवं NH_4^+

7.37 निम्नलिखित ब्रन्स्टेदअम्लों के लिए संयुग्मी क्षारकों के सूत्र लिखिए–

HF, H_2SO_4 एवं HCO_3^-

7.38 ब्रन्स्टेदक्षारकों NH_2^-, NH_3 तथा $HCOO^-$ के संयुग्मी अम्ल लिखिए–

7.39 स्पीशीज़ H_2O, HCO_3^-, HSO_4^- तथा NH_3 ब्रन्स्टेदअम्ल तथा क्षारक–दोनों की भाँति व्यवहार करते हैं। प्रत्येक के संयुग्मी अम्ल तथा क्षारक बताइए।

7.40 निम्नलिखित स्पीशीज़ को लूइस अम्ल तथा क्षारक में वर्गीकृत कीजिए तथा बताइए कि ये किस प्रकार लुई अम्ल-क्षारक के समान कार्य करते है– (क) OH^- (ख) F^- (ग) H^+ (घ) BCl_3

7.41 एक मृदु पेय के नमूने में हाइड्रोजन आयन की सांद्रता 3.8×10^{-3} M है। उसकी pH परिकलित कीजिए।

7.42 सिरके के एक नमूने की pH, 3.76 है, इसमें हाइड्रोजन आयन की सांद्रता ज्ञात कीजिए।

7.43 HF, HCOOH तथा HCN का 298K पर आयनन स्थिरांक क्रमश: 6.8×10^{-4}, 1.8×10^{-4} तथा 4.8×10^{-9} है। इनके संगत संयुग्मी क्षारकों के आयनन स्थिरांक ज्ञात कीजिए।

© NCERT not to be republished

7.44 फीनॉल का आयनन स्थिरांक 1.0×10^{-10} है। 0.05M फीनॉल के विलयन में फीनॉलेट आयन की सांद्रता तथा 0.01M सोडियम फीनेट विलयन में उसके आयनन की मात्रा ज्ञात कीजिए।

7.45 H_2S का प्रथम आयनन स्थिरांक 9.1×10^{-8} है। इसके 0.1M विलयन में HS^- आयनों की सांद्रता की गणना कीजिए तथा बताइए कि यदि इसमें 0.1 M HCl भी उपस्थित हो, तो सांद्रता किस प्रकार प्रभावित होगी, यदि H_2S का द्वितीय वियोजन स्थिरांक 1.2×10^{-13} हो, तो सल्फाइड S^{2-} आयनों की दोनों स्थितियों में सांद्रता की गणना कीजिए।

7.46 एसिटिक अम्ल का आयनन स्थिरांक 1.74×10^{-5} है। इसके 0.05 M विलयन में वियोजन की मात्रा, ऐसीटेट आयन सांद्रता तथा pH का परिकलन कीजिए।

7.47 0.01M कार्बनिक अम्ल (HA) के विलयन की pH, 4.15 है। इसके ऋणायन की सांद्रता, अम्ल का आयनन स्थिरांक तथा pK_a मान परिकलित कीजिए।

7.48 पूर्ण वियोजन मानते हुए निम्नलिखित विलियनों के pH ज्ञात कीजिए।

(क) 0.003 M HCl (ख) 0.005 M NaOH

(ग) 0.002 M HBr (घ) 0.002 M KOH

7.49 निम्नलिखित विलयनों के pH ज्ञात कीजिए–

(क) 2 ग्राम TlOH को जल में घोलकर 2 लिटर विलयन बनाया जाए।

(ख) 0.3 ग्राम $Ca(OH)_2$ को जल में घोलकर 500 mL विलयन बनाया जाए।

(ग) 0.3 ग्राम NaOH को जल में घोलकर 200 mL विलयन बनाया जाए।

(घ) 13.6 M HCl के 1mL को जल से तनुकरण करके कुल आयतन 1 लिटर किया जाए।

7.50 ब्रोमोएसीटिक अम्ल की आयनन की मात्रा 0.132 है। 0.1M अम्ल की pH तथा pK_a का मान ज्ञात कीजिए।

7.51 0.005M कोडीन ($C_{18}H_{21}NO_3$) विलयन की pH 9.95 है। इसका आयनन स्थिरांक ज्ञात कीजिए।

7.52 0.001M एनीलीन विलयन का pH क्या है? एनीलीन का आयनन स्थिरांक सारणी 7.7 से ले सकते हैं। इसके संयुग्मी अम्ल का आयनन स्थिरांक ज्ञात कीजिए।

7.53 यदि 0.05M ऐसीटिक अम्ल के pK_a का मान 4.74 है, तो आयनन की मात्रा ज्ञात कीजिए। यदि इसे (अ) 0.01M (ब) 0.1M HCl विलयन में डाला जाए, तो वियोजन की मात्रा किस प्रकार प्रभावित होती है?

7.54 डाइमेथिल एमीन का आयनन स्थिरांक 5.4×10^{-4} है। इसके 0.02M विलयन की आयनन की मात्रा की गणना कीजिए। यदि यह विलयन NaOH प्रति 0.1M हो तो डाईमोथिल एमीन का प्रतिशत आयनन क्या होगा?

7.55 निम्नलिखित जैविक द्रवों, जिनमें pH दि गई है, की हाइड्रोजन आयन सांद्रता परिकलित कीजिए–

(क) मानव पेशीय द्रव, 6.83 (ख) मानव उदर द्रव, 1.2

(ग) मानव रुधिर, 7.38 (घ) मानव लार, 6.4

7.56 दूध, कॉफी, टमाटर रस, नीबू रस तथा अंडे की सफेदी के pH का मान क्रमशः 6.8, 5.0, 4.2, 2.2 तथा 7.8 है। प्रत्येक के संगत H^+ आयन की सांद्रता ज्ञात कीजिए।

7.57 298K पर 0.561 g, KOH जल में घोलने पर प्राप्त 200 mL विलयन की है pH, पोटैशियम, हाइड्रोजन तथा हाइड्रॉक्सिल आयनों की सांद्रताएँ ज्ञात कीजिए।

7.58 298K पर $Sr(OH)_2$ विलयन की विलेयता 19.23 g/L है। स्ट्रांशियम तथा हाइड्रॉक्सिल आयन की सांद्रता तथा विलयन की pH ज्ञात कीजिए।

© NCERT not to be republished

7.59 प्रोपेनोइक अम्ल का आयन स्थिरांक 1.32×10^{-5} है। 0.05M अम्ल विलयन के आयनन की मात्रा तथा pH ज्ञात कीजिए। यदि विलयन में 0.01 M HCl मिलाया जाए तो उसके आयनन की मात्रा ज्ञात कीजिए।

7.60 यदि साइनिक अम्ल (HCNO) के 0.1M विलयन की pH, 2.34 हो, तो अम्ल के आयनन स्थिरांक तथा आयनन की मात्रा ज्ञात कीजिए।

7.61 यदि नाइट्रस अम्ल का आयनन स्थिरांक 4.5×10^{-4} है, तो 0.04M सोडियम नाइट्राइट विलयन की pH तथा जलयोजन की मात्रा ज्ञात कीजिए।

7.62 यदि पीरीडिनीयम हाइड्रोजन क्लोराइड के 0.02M विलयन का pH 3.44 है, तो पीरीडीन का आयनन स्थिरांक ज्ञात कीजिए।

7.63 निम्नलिखित लवणों के जलीय विलयनो के उदासीन, अम्लीय तथा क्षारीय होने की प्रागुक्ति कीजिए–

NaCl, KBr, NaCN, NH_4NO_3, $NaNO_2$ तथा KF

7.64 क्लोरोएसीटिक अम्ल का आयनन स्थिरांक 1.35×10^{-3} है। 0.1M अम्ल तथा इसके 0.1M सोडियम लवण की pH ज्ञात कीजिए।

7.65 310K पर जल का आयनिक गुणनफल 2.7×10^{-14} है। इसी तापक्रम पर उदासीन जल की pH ज्ञात कीजिए।

7.66 निम्नलिखित मिश्रणों की pH परिकलित कीजिए–

(क) 0.2M $Ca(OH)_2$ का 10 mL + का 0.1M HCl का 25 mL

(ख) 0.01M H_2SO_4 का 10 mL + 0.01M $Ca(OH)_2$ का 10 mL

(ग) 0.1M H_2SO_4 का 10 mL + 0.1M KOH का 10 mL

7.67 सिल्वर क्रोमेट, बेरियम क्रोमेट, फेरिक हाइड्रॉक्साइड, लेड क्लोराइड तथा मर्क्युरस आयोडाइड विलयन की सारणी 7.9 में दिए गए विलेयता गुणनफल स्थिरांक की सहायता से विलेयता ज्ञात कीजिए तथा प्रत्येक आयन की मोलरता भी ज्ञात कीजिए।

7.68 Ag_2CrO_4 तथा AgBr का विलेयता गुणनफल स्थिरांक क्रमशः 1.1×10^{-12} तथा 5.0×10^{-13} है। उनके संतृप्त विलयन की मोलरता का अनुपात ज्ञात कीजिए।

7.69 यदि 0.002M सांद्रतावाले सोडियम आयोडेट तथा क्यूप्रिक क्लोरेट विलयन के समान आयतन को मिलाया जाए, तो क्या कॉपर आयोडेट का अवक्षेपण होगा? (कॉपर आयोडेट के लिए $K_{sp} = 7.4 \times 10^{-8}$)

7.70 बेन्जोईक अम्ल का आयनन स्थिरांक 6.46×10^{-5} तथा सिल्वर बेन्जोएट का K_{sp} 2.5×10^{-13} है। 3.19 pH वाले बफर विलयन में सिल्वर बेन्जोएट जल की तुलना में कितना गुना विलेय होगा?

7.71 फैरस सल्फेट तथा सोडियम सल्फाइड के सममोलर विलयनों की अधिकतम सांद्रता बताइए जब उनके समान आयतन मिलाने पर आयरन सल्फाइड अवक्षेपित न हो। (आयरन सल्फाइड के लिए $K_{sp} = 6.3 \times 10^{-18}$)

7.72 1 ग्राम कैल्सियम सल्फेट को घोलने के लिए कम से कम कितने आयतन जल की आवश्यकता होगी? (केल्सियम सल्फेट के लिए $K_{sp} = 9.1 \times 10^{-6}$)

7.73 0.1M HCl में हाइड्रोजन सल्फाइड से संतृप्त विलयन की सांद्रता 1.0×10^{-19} M है। यदि इस विलयन का 10 mL निम्नलिखित 0.04M विलयन के 5 mL डाला जाए, तो किन विलयनों से अवक्षेप प्राप्त होगा? $FeSO_4$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, एवं $CdCl_2$.

© NCERT not to be republished

रसायन

भाग 2

कक्षा 11 के लिए पाठ्यपुस्तक

11085

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्
NATIONAL COUNCIL OF EDUCATIONAL RESEARCH AND TRAINING

© NCERT not to be republished

11085 – रसायन भाग 2
कक्षा 11 के लिए पाठ्यपुस्तक

ISBN 81-7450-516-4 (भाग 1)
ISBN 81-7450-584-9 (भाग 2)

प्रथम संस्करण
मार्च 2006 चैत्र 1927

पुनर्मुद्रण
नवंबर 2007 कार्तिक 1929
मार्च 2009 फाल्गुन 1930
दिसंबर 2009 अग्रहायण 1931
जून 2011 ज्येष्ठ 1933
जनवरी 2012 माघ 1933
जनवरी 2013 माघ 1934
जनवरी 2014 पौष 1935
दिसंबर 2014 पौष 1936
दिसंबर 2015 अग्रहायण 1937
मार्च 2017 फाल्गुन 1938
जनवरी 2018 माघ 1939
दिसंबर 2018 अग्रहायण 1940
सितंबर 2019 भाद्रपद 1941
मार्च 2021 फाल्गुन 1942 (NTR)

PD NTR RPS

© राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्, 2006

₹ 120.00

एन.सी.ई.आर.टी. वाटरमार्क 80 जी.एस.एम. पेपर पर मुद्रित।

प्रकाशन प्रभाग में सचिव, राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्, श्री अरविंद मार्ग, नयी दिल्ली 110 016 द्वारा प्रकाशित तथा ....

..

.. द्वारा मुद्रित।

सर्वाधिकार सुरक्षित

- प्रकाशक की पूर्व अनुमति के बिना इस प्रकाशन के किसी भाग को छापना तथा इलेक्ट्रॉनिकी, मशीनी, फोटोप्रतिलिपि, रिकॉर्डिंग अथवा किसी अन्य विधि से पुन: प्रयोग पद्धति द्वारा उसका संग्रहण अथवा प्रसारण वर्जित है।
- इस पुस्तक की बिक्री इस शर्त के साथ की गई है कि प्रकाशक की पूर्व अनुमति के बिना यह पुस्तक अपने मूल आवरण अथवा जिल्द के अलावा किसी अन्य प्रकार से व्यापार द्वारा उधारी पर, पुनर्विक्रय या किराए पर न दी जाएगी, न बेची जाएगी।
- इस प्रकाशन का सही मूल्य इस पृष्ठ पर मुद्रित है। रबड़ की मुहर अथवा चिपकाई गई पर्ची (स्टिकर) या किसी अन्य विधि द्वारा अंकित कोई भी संशोधित मूल्य गलत है तथा मान्य नहीं होगा।

एन सी ई आर टी के प्रकाशन प्रभाग के कार्यालय

एन.सी.ई.आर.टी. कैंपस
श्री अरविंद मार्ग
नयी दिल्ली 110 016 — फोन : 011-26562708

108, 100 फीट रोड
हेली एक्सटेंशन, होस्डेकेरे
बनाशंकरी III इस्टेज
बेंगलुरु 560 085 — फोन : 080-26725740

नवजीवन ट्रस्ट भवन
डाकघर नवजीवन
अहमदाबाद 380 014 — फोन : 079-27541446

सी.डब्ल्यू.सी. कैंपस
निकट: धनकल बस स्टॉप पनिहटी
कोलकाता 700 114 — फोन : 033-25530454

सी.डब्ल्यू.सी. कॉम्प्लैक्स
मालीगांव
गुवाहाटी 781021 — फोन : 0361-2674869

प्रकाशन सहयोग

अध्यक्ष, प्रकाशन प्रभाग	:	*अनूप कुमार राजपूत*
मुख्य संपादक	:	*श्वेता उप्पल*
मुख्य उत्पादन अधिकारी	:	*अरुण चितकारा*
मुख्य व्यापार प्रबंधक (प्रभारी)	:	*विपिन दिवान*
संपादक	:	*रेखा अग्रवाल*
उत्पादन सहायक	:	....

आवरण
श्वेता राव

चित्रांकन
निधि वाधवा
अनिल नयाल

© NCERT not to be republished

आमुख

राष्ट्रीय पाठ्यचर्या की रूपरेखा (2005) सुझाती है कि बच्चों के स्कूली जीवन को बाहर के जीवन से जोड़ा जाना चाहिए। यह सिद्धांत किताबी ज्ञान की उस विरासत के विपरीत है, जिसके प्रभाववश हमारी व्यवस्था आज तक स्कूल और घर के बीच अंतराल बनाए हुए है। नई राष्ट्रीय पाठ्यचर्या पर आधारित पाठ्यक्रम और पाठ्यपुस्तकें इस बुनियादी विचार पर अमल करने का प्रयास है। इस प्रयास में हर विषय को एक मज़बूत दीवार से घेर देने और जानकारी को रटा देने की प्रवृत्ति का विरोध शामिल है। आशा है कि ये कदम हमें राष्ट्रीय शिक्षा नीति (1986) में वर्णित बाल-केंद्रित व्यवस्था की दिशा में काफ़ी दूर तक ले जाएँगे।

इस प्रयत्न की सफलता अब इस बात पर निर्भर है कि स्कूलों के प्राचार्य और अध्यापक बच्चों को कल्पनाशील गतिविधियों और सवालों की मदद से सीखने तथा सीखने के दौरान अपने अनुभव पर विचार करने का अवसर देते हैं। हमें यह मानना होगा कि यदि जगह, समय और आज़ादी दी जाए, तो बच्चे बड़ों द्वारा सौंपी गई सूचना-सामग्री से जुड़कर और जूझकर नए ज्ञान का सृजन करते हैं। शिक्षा के विविध साधनों एवं स्रोतों की अनदेखी किए जाने का प्रमुख कारण पाठ्यपुस्तक को परीक्षा का एकमात्र आधार बनाने की प्रवृत्ति है। सर्जना और पहल को विकसित करने के लिए ज़रूरी है कि हम बच्चों को सीखने की प्रक्रिया में पूरा भागीदार मानें और बनाएँ, उन्हें ज्ञान की निर्धारित खुराक का ग्राहक मानना छोड़ दें।

ये उद्देश्य स्कूल की दैनिक ज़िंदगी और कार्यशैली में काफ़ी फ़ेरबदल की माँग करते हैं। दैनिक समय-सारणी में लचीलापन उतना ही ज़रूरी है, जितना वार्षिक कैलेंडर के अमल में चुस्ती, जिससे शिक्षण के लिए नियत दिनों की संख्या हकीकत बन सके। शिक्षण और मूल्यांकन की विधियाँ भी इस बात को तय करेंगी कि यह पाठ्यपुस्तक स्कूल में बच्चों के जीवन को मानसिक दबाव तथा बोरियत की जगह खुशी का अनुभव बनाने में कितनी प्रभावी सिद्ध होती है। बोझ की समस्या से निपटने के लिए पाठ्यक्रम निर्माताओं ने विभिन्न चरणों में ज्ञान का पुनर्निर्धारण करते समय बच्चों के मनोविज्ञान एवं अध्यापन के लिए उपलब्ध समय का ध्यान रखने की पहले से अधिक सचेत कोशिश की है। इस कोशिश को और गहराने के यत्न में यह पाठ्यपुस्तक सोच-विचार और विस्मय, छोटे समूहों में बातचीत एवं बहस तथा हाथ से की जाने वाली गतिविधियों को प्राथमिकता देती है।

एन.सी.ई.आर.टी. इस पुस्तक की रचना के लिए बनाई गई पाठ्यपुस्तक विकास समिति के परिश्रम के लिए कृतज्ञता व्यक्त करती है। परिषद् विज्ञान एवं गणित की पाठ्यपुस्तक के सलाहकार समूह के अध्यक्ष जे.वी. नार्लीकर और इस पाठ्यपुस्तक के मुख्य सलाहकार प्रोफ़ेसर बी.एल. खंडेलवाल की विशेष आभारी है। इस पाठ्यपुस्तक के विकास में कई शिक्षकों ने योगदान दिया; इस योगदान को संभव बनाने के लिए हम उनके प्राचार्यों के आभारी हैं। हम उन सभी संस्थाओं और संगठनों के प्रति कृतज्ञ हैं, जिन्होंने अपने संसाधनों, सामग्री तथा सहयोगियों की मदद लेने में हमें उदारतापूर्वक सहयोग दिया। हम माध्यमिक एवं उच्च शिक्षा विभाग, मानव संसाधन विकास मंत्रालय द्वारा प्रोफ़ेसर जी.पी. देशपांडे की अध्यक्षता में गठित निगरानी समिति (मॉनिटरिंग कमेटी) के सदस्यों को अपना मूल्यवान समय और सहयोग देने के लिए धन्यवाद देते हैं। व्यवस्थागत सुधारों और अपने प्रकाशनों में निरंतर निखार लाने के प्रति समर्पित एन.सी.ई.आर.टी. टिप्पणियों एवं सुझावों का स्वागत करेगी, जिनसे भावी संशोधनों में मदद ली जा सके।

निदेशक
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और
प्रशिक्षण परिषद्

नई दिल्ली
20 दिसंबर 2005

© NCERT not to be republished

© NCERT
not to be republished

पाठ्यपुस्तक विकास समिति

अध्यक्ष, विज्ञान और गणित पाठ्यपुस्तक सलाहकार समिति

जयंत विष्णु नार्लीकर, *प्रोफ़ेसर,* अंतर-विश्वविद्यालय केंद्र, खगोलविज्ञान और खगोलभौतिकी, पूना विश्वविद्यालय, पूना

मुख्य सलाहकार

बी.एल. खंडेलवाल, *प्रोफ़ेसर* (अवकाशप्राप्त), इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, नयी दिल्ली

सदस्य

अलका मेहरोत्रा, *रीडर,* (समन्वयक, अंग्रेज़ी संस्करण), डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली

अंजनी कौल, *प्रवक्ता,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली

आई.पी. अग्रवाल, *प्रोफ़ेसर,* क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., भोपाल

ए.एस. बरार, *प्रोफ़ेसर,* इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, नयी दिल्ली

एच.ओ. गुप्ता, *प्रोफ़ेसर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली

एस.के.गुप्ता, *रीडर,* स्कूल ऑफ स्टडीज़ इन केमेस्ट्री, जिवाजी विश्वविद्यालय, ग्वालियर

एस.के. डोगरा, *प्रोफ़ेसर,* डॉ. बी.आर. अंबेडकर सेंटर फॉर बायोमेडिकल रिसर्च, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

जयश्री शर्मा, *प्रोफ़ेसर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली

पूनम साहनी, *पी.जी.टी.* (रसायन विज्ञान), केन्द्रीय विद्यालय, विकासपुरी, नयी दिल्ली

मैत्रेयी चंद्रा, *प्रोफ़ेसर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली

वी.के. वर्मा, *प्रोफ़ेसर* (अवकाशप्राप्त), इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, बनारस हिंदू विश्वविद्यालय, वाराणसी

वी.पी. गुप्ता, *रीडर,* क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., भोपाल

शुभा केशवन, *प्रधानाध्यापिका,* डेमोंसट्रेशन स्कूल, क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., मैसूर

साधना भार्गव, *पी.जी.टी.* (रसायन विज्ञान), सरदार पटेल विद्यालय, लोदी इस्टेट, नयी दिल्ली

सुखवीर सिंह, *रीडर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली

सुनीता मल्होत्रा, *प्रोफ़ेसर,* स्कूल ऑफ साइंसेज़, इंदिरा गांधी मुक्त विश्वविद्यालय, नयी दिल्ली

सदस्य-समन्वयक

आर.के. पाराशर, *प्रवक्ता,* (समन्वयक, हिंदी संस्करण), डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली

हिंदी रूपांतर

आर.आर. गोयल, *रीडर,* रसायन विज्ञान विभाग, रामजस कॉलेज, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

आर.के. उपाध्याय, *वरिष्ठ प्रवक्ता,* रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर

आलोक चतुर्वेदी, *वरिष्ठ प्रवक्ता,* रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर

एस.पी. माथुर, *विभागाध्यक्ष,* विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर

डी.के. शर्मा, *रीडर,* रसायन विज्ञान विभाग, रामजस कॉलेज, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

के.जी. ओझा, *एसोशिएट प्रोफ़ेसर,* विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर

ललिता एस. कुमार, *रीडर,* स्कूल ऑफ साइन्सेज़, इंदिरा गांधी खुला विश्वविद्यालय, नयी दिल्ली

संजीव कुमार, *रीडर,* रसायन विज्ञान विभाग, देशबंधु कॉलेज, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

सुनीता मल्होत्रा, *प्रोफ़ेसर,* स्कूल ऑफ साइंसेज़, इंदिरा गांधी खुला विश्वविद्यालय, नयी दिल्ली

सुरेंद्र अरोड़ा, *वरिष्ठ प्रवक्ता,* रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर

© NCERT not to be republished

आभार

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान एवं प्रशिक्षण परिषद् उन सभी संस्थाओं तथा व्यक्तियों के प्रति आभार प्रकट करती है, जिन्होंने रसायन विज्ञान की कक्षा 11 की पाठ्यपुस्तक के विकास में अमूल्य योगदान दिया। परिषद् निम्नलिखित विद्वानों का भी आभार व्यक्त करती है, जिन्होंने हिंदी पांडुलिपि के पुनरावलोकन तथा सुधार में अमूल्य योगदान दिया –

वी.एन. पाठक, *प्रोफ़ेसर,* राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर; बिजेंद्र सिंह, *रीडर,* हंसराज कॉलेज, दिल्ली; दिनेश गुप्ता, *रीडर,* राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; जे.एल. शर्मा, *रीडर,* किरोड़ीमल कॉलेज, दिल्ली; लक्ष्मण सिंह, *रीडर,* एल.आर. कॉलेज, साहिबाबाद; विनोद कुमार, *रीडर,* हंसराज कॉलेज, दिल्ली; विजय सारदा, *रीडर,* जाकिर हुसैन कॉलेज, दिल्ली; अरुण पारीक, *प्रवक्ता,* राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; अतुल कुमार शर्मा, *प्रवक्ता,* राजकीय महाविद्यालय, नागौर; किशोर ए. सोर्ते, *प्रधानाचार्य,* राजकीय बालक उच्चतर माध्यमिक विद्यालय, निठारी, नांगलोई, नई दिल्ली; सुषमा सेतिया, *प्रधानाचार्य,* सर्वोदय कन्या विद्यालय, हरिनगर, दिल्ली; समीर व्यास, *अनुसंधान सहायक,* केंद्रीय मृदा एवं सामग्री अनुसंधानशाला, नई दिल्ली; अनिल कुमार शर्मा, *पी.जी.टी.,* केंद्रीय विद्यालय, आई.एन.ए. कॉलोनी, नई दिल्ली; राजेश धामा, *पी.जी.टी.,* केंद्रीय विद्यालय, विज्ञान विहार, दिल्ली; उपमा सिंह, विवेकानंद स्कूल, आनंद विहार, दिल्ली; पांडुलिपि के सुधार के लिए कविता शर्मा, *प्रवक्ता,* प्राथमिक शिक्षा विभाग; रुचि वर्मा, *प्रवक्ता,* पी.पी.एम.ई.डी एवं राजीव रंजन, *प्रति संपादक* का सहयोग प्रशंसनीय रहा।

परिषद् शैक्षिक तथा प्रशासनिक सहयोग हेतु मैत्रेयी चंद्रा, *अध्यक्ष,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी. की भी आभारी है।

परिषद् दीपक कपूर, *प्रभारी,* कंप्यूटर स्टेशन इंचार्ज तथा उनके सहयोगी सुरेंद्र कुमार, *डी.टी.पी. ऑपरेटर;* गीता कुमारी, *प्रूफ़-रीडर,* सहायक कार्यक्रम समन्वयक कार्यालय (डी.ई.एस.एम.), एन.सी.ई.आर.टी. के प्रशासन और प्रकाशन विभाग के सहयोग हेतु हार्दिक आभार ज्ञापित करती है।

© NCERT not to be republished

विषय सूची

	आमुख	*iii*
एकक 8	**अपचयोपचय अभिक्रियाएँ**	**261**
	8.1 अपचयोपचय अभिक्रियाएँ	261
	8.2 इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण अभिक्रियाओं के रूप में अपचयोपचय अभिक्रियाएँ	263
	8.3 ऑक्सीकरण-संख्या	265
	8.4 अपचयोपचन अभिक्रियाएँ तथा इलेक्ट्रोड प्रक्रम	275
एकक 9	**हाइड्रोजन**	**281**
	9.1 आवर्त सारणी में हाइड्रोजन का स्थान	281
	9.2 डाइहाइड्रोजन	282
	9.3 डाइहाइड्रोजन बनाने की विधियाँ (H_2)	282
	9.4 डाइहाइड्रोजन के गुण	283
	9.5 हाइड्राइड	285
	9.6 जल	286
	9.7 हाइड्रोजन परॉक्साइड (H_2O_2)	290
	9.8 भारी जल, D_2O	292
	9.9 डाइहाइड्रोजन ईंधन के रूप में	292
एकक 10	***s*-ब्लॉक तत्त्व**	**297**
	10.1 वर्ग 1 के तत्त्व: क्षार धातुएँ	298
	10.2 क्षार धातुओं के यौगिकों के सामान्य अभिलक्षण	301
	10.3 लीथियम का असंगत व्यवहार	302
	10.4 सोडियम के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिक	302
	10.5 सोडियम एवं पोटैशियम की जैव उपयोगिता	304
	10.6 वर्ग 2 के तत्त्व: क्षारीय मृदा धातुएँ	304
	10.7 क्षारीय मृदा धातुओं के यौगिकों के सामान्य अभिलक्षण	307
	10.8 बेरीलियम का असंगत व्यवहार	308
	10.9 कैल्सियम के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिक	309
	10.10 मैग्नीशियम व कैल्सियम की जैव महत्ता	310
एकक 11	***p*-ब्लॉक तत्त्व**	**314**
	11.1 समूह-13 के तत्त्व : बोरॉन परिवार	316
	11.2 बोरॉन की प्रवृत्ति तथा असंगत व्यवहार	319
	11.3 बोरॉन के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिक	319
	11.4 बोरॉन, ऐलुमीनियम तथा इनके यौगिकों के उपयोग	321
	11.5 समूह-14 के तत्त्व : कार्बन परिवार	321
	11.6 कार्बन की महत्त्वपूर्ण प्रवृत्तियाँ एवं असामान्य व्यवहार	324
	11.7 कार्बन के अपररूप	325
	11.8 कार्बन तथा सिलिकन के प्रमुख यौगिक	326
एकक 12	**कार्बनिक रसायन : कुछ आधारभूत सिद्धांत तथा तकनीकें**	**334**
	12.1 सामान्य प्रस्तावना	334

© NCERT not to be republished

12.2 कार्बन की चतुर्संयोजकता : कार्बनिक यौगिकों की आकृतियाँ 335
12.3 कार्बनिक यौगिक का संरचनात्मक निरूपण 336
12.4 कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण 338
12.5 कार्बनिक यौगिकों की नामपद्धति 340
12.6 समावयवता 347
12.7 कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि में मूलभूत संकल्पनाएँ 348
12.8 कार्बनिक यौगिकों के शोधन की विधियाँ 356
12.9 कार्बनिक यौगिकों का गुणात्मक विश्लेषण 361
12.10 मात्रात्मक विश्लेषण 363

एकक 13 हाइड्रोकार्बन 373

13.1 वर्गीकरण 374
13.2 ऐल्केन 374
13.3 एल्कीन 384
13.4 एल्काइन 392
13.5 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन 396
13.6 कैंसरजन्य गुण तथा विषाक्तता 403

एकक 14 पर्यावरणीय रसायन 406

14.1 पर्यावरण-प्रदूषण 406
14.2 वायुमंडलीय प्रदूषण 407
14.3 जल-प्रदूषण 414
14.4 मृदा-प्रदूषण 416
14.5 औद्योगिक अपशिष्ट 417
14.6 पर्यावरण-प्रदूषण को नियंत्रित करने के उपाय 417
14.7 हरित रसायन (ग्रीन केमिस्ट्री) 418

उत्तरमाला 422

अनुक्रमणिका 426

विषय सूची
रसायन विज्ञान भाग 1

एकक 1	रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ	1
एकक 2	परमाणु की संरचना	28
एकक 3	तत्त्वों का वर्गीकरण एवं गुणधर्मों में आवर्तिता	73
एकक 4	रासायनिक आबंधन तथा आण्विक संरचना	100
एकक 5	द्रव्य की अवस्थाएँ	136
एकक 6	ऊष्मागतिकी	158
एकक 7	साम्यावस्था	189
परिशिष्ट		235
उत्तरमाला		253
अनुक्रमणिका		257

© NCERT not to be republished

11085CH08

एकक 8

अपचयोपचय अभिक्रियाएँ
REDOX REACTIONS

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- अपचयन तथा ऑक्सीकरण द्वारा होने वाली अपचयोपचय अभिक्रियाओं के वर्ग की पहचान कर सकेंगे;
- ऑक्सीकरण, अपचयन (ऑक्सीडेंट), ऑक्सीकारक तथा अपचायक (रिडक्टेंट) को परिभाषित कर सकेंगे;
- इलेक्ट्रॉन-स्थानांतरण द्वारा अपचयोपचय अभिक्रियाओं की क्रियाविधि की व्याख्या कर सकेंगे;
- यौगिकों में तत्त्वों की ऑक्सीकरण-संख्या के आधार पर ऑक्सीकारक या अपचायक की पहचान कर सकेंगे;
- अपचयोपचय अभिक्रियाओं का वर्गीकरण, योग, अपघटन, विस्थापन एवं असमानुपातन अभिक्रियाओं के रूप में कर सकेंगे;
- विभिन्न अपचायकों तथा ऑक्सीकारकों के तुलनात्मक क्रम का निर्धारण कर सकेंगे;
- रासायनिक समीकरणों को (i) ऑक्सीकरण-संख्या तथा (ii) अर्द्ध-अभिक्रिया या आयन-इलेक्ट्रॉन विधियों द्वारा संतुलित कर सकेंगे;
- इलेक्ट्रोड विधि (प्रक्रम) की सहायता से अपचयोपचय अभिक्रियाओं की अवधारणा को सीख सकेंगे।

"जहाँ ऑक्सीकरण है, वहाँ सदैव अपचयन होता है। रसायन विज्ञान अपचयोपचन प्रक्रमों के अध्ययन का विज्ञान है।"

विभिन्न पदार्थों का तथा दूसरे पदार्थों में उनके परिवर्तन का अध्ययन **रसायन शास्त्र** कहलाता है। ये परिवर्तन विभिन्न अभिक्रियाओं द्वारा होते हैं। अपचयोपचय अभिक्रियाएँ इनका एक महत्त्वपूर्ण समूह है। अनेक भौतिक तथा जैविक परिघटनाएँ अपचयोपचय अभिक्रियाओं से संबंधित हैं। इनका उपयोग औषधि विज्ञान, जीव विज्ञान, औद्योगिक क्षेत्र, धातुनिर्माण क्षेत्र तथा कृषि विज्ञान क्षेत्र में होता है। इनका महत्त्व इस बात से स्पष्ट है कि इनका प्रयोग निम्नलिखित क्षेत्रों में अपचयोपचय अभिक्रियाओं में, जैसे–घरेलू, यातायात तथा व्यावसायिक क्षेत्रों में अनेक प्रकार के ईंधन के ज्वलन से ऊर्जा प्राप्त करने के लिए; विद्युत् रासायनिक प्रक्रमों आदि में; अति क्रियाशील धातुओं तथा अधातुओं के निष्कर्षण, धातु-संक्षारण, रासायनिक यौगिकों (जैसे–क्लोरीन तथा कास्टिक सोडा) के निर्माण में तथा शुष्क एवं गीली बैटरियों के चालन में होता है। आजकल **हाइड्रोजन मितव्ययिता** (द्रव हाइड्रोजन का उपयोग ईंधन के रूप में) तथा **ओज़ोन छिद्र** जैसे वातावरणी विषयों में भी अपचयोपचय अभिक्रियाएँ दिखती हैं।

8.1 अपचयोपचय अभिक्रियाएँ

मूल रूप से **ऑक्सीकरण** शब्द का प्रयोग तत्त्वों तथा यौगिकों के ऑक्सीजन से संयोग के लिए होता था। वायुमंडल में लगभग 20 प्रतिशत डाइऑक्सीजन की उपस्थिति के कारण बहुत से तत्त्व इससे संयोग कर लेते हैं। यही कारण है कि पृथ्वी पर तत्त्व सामान्य रूप से ऑक्साइड रूप में ही पाए जाते हैं। ऑक्सीकरण की इस सीमित परिभाषा के अंतर्गत निम्नलिखित अभिक्रियाओं को दर्शाया जा सकता है–

$$2\,Mg\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow 2\,MgO\,(s) \quad (8.1)$$

$$S\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow SO_2\,(g) \quad (8.2)$$

© NCERT not to be republished

अभिक्रिया 8.1 तथा 8.2 में मैग्नीशियम और सल्फर तत्त्वों का ऑक्सीजन से मिलकर ऑक्सीकरण हो जाता है। समान रूप से ऑक्सीजन से संयोग के कारण मेथैन का ऑक्सीकरण हो जाता है।

$$CH_4 (g) + 2O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g) + 2H_2O (l) \quad (8.3)$$

यदि ध्यान से देखें, तो अभिक्रिया 8.3 में मेथैन में हाइड्रोजन के स्थान पर ऑक्सीजन आ गया है। इससे रसायनशास्त्रियों को प्रेरणा मिली कि हाइड्रोजन के निष्कासन को 'ऑक्सीकरण' कहा जाए। इस प्रकार ऑक्सीकरण पद को विस्तृत करके पदार्थ से हाइड्रोजन के निष्कासन को भी 'ऑक्सीकरण' कहते हैं। निम्नलिखित अभिक्रिया में भी हाइड्रोजन का निष्कासन ऑक्सीकरण का उदाहरण है–

$$2\ H_2S(g) + O_2 (g) \rightarrow 2\ S (s) + 2\ H_2O (l) \quad (8.4)$$

रसायनशास्त्रियों के ज्ञान में जैसे–जैसे वृद्धि हुई, वैसे–वैसे उन अभिक्रियाओं, जिनमें 8.1 से 8.4 की भाँति ऑक्सीजन के अलावा अन्य ऋणविद्युती तत्त्वों का समावेश होता है, को वे 'ऑक्सीकरण' कहने लगे। मैग्नीशियम का ऑक्सीकरण फ्लुओरीन, क्लोरीन तथा सल्फर द्वारा निम्नलिखित अभिक्रियाओं में दर्शाया गया है–

$$Mg (s) + F_2 (g) \rightarrow MgF_2 (s) \quad (8.5)$$

$$Mg (s) + Cl_2 (g) \rightarrow MgCl_2 (s) \quad (8.6)$$

$$Mg (s) + S (s) \rightarrow MgS (s) \quad (8.7)$$

8.5 से 8.7 तक की अभिक्रियाएँ ऑक्सीकरण अभिक्रिया समूह में शामिल करने पर रसायनशास्त्रियों को प्रेरित किया कि वे हाइड्रोजन जैसे अन्य धनविद्युती तत्त्वों के निष्कासन को भी 'ऑक्सीकरण' कहने लगे। इस प्रकार अभिक्रिया–

$$2K_4[Fe(CN)_6](aq) + H_2O_2 (aq) \rightarrow 2K_3 [Fe(CN)_6](aq) + 2\ KOH (aq)$$

को धनविद्युती तत्त्व K के निष्कासन के कारण 'पोटैशियम फैरोसाइनाइड का ऑक्सीकरण' कह सकते हैं। सारांश में ऑक्सीकरण पद की परिभाषा इस प्रकार है– **किसी पदार्थ में ऑक्सीजन/ऋणविद्युती तत्त्व का समावेश या हाइड्रोजन/धनविद्युती तत्त्व का निष्कासन ऑक्सीकरण कहलाता है।**

पहले किसी यौगिक से ऑक्सीजन का निष्कासन अपचयन माना जाता था, लेकिन आजकल अपचयन पद को विस्तृत करके पदार्थ से ऑक्सीजन/ऋणविद्युती तत्त्व के निष्कासन को या हाइड्रोजन/धनविद्युती तत्त्व के समावेश को अपचयन कहते हैं।

उपरोक्त परिभाषा के अनुसार निम्नलिखित अभिक्रिया अपचयन प्रक्रम का उदाहरण है–

$$2\ HgO (s) \xrightarrow{\Delta} 2\ Hg (l) + O_2 (g) \quad (8.8)$$

(मरक्यूरिक ऑक्साइड से ऑक्सीजन का निष्कासन)

$$2\ FeCl_3 (aq) + H_2 (g) \rightarrow 2\ FeCl_2 (aq) + 2\ HCl(aq) \quad (8.9)$$

(विद्युत्ऋणी तत्त्व क्लोरीन का फेरिक क्लोराइड से निष्काषन)

$$CH_2 = CH_2 (g) + H_2 (g) \rightarrow H_3C - CH_3 (g) \quad (8.10)$$

(हाइड्रोजन का योग)

$$2HgCl_2 (aq) + SnCl_2 (aq) \rightarrow Hg_2Cl_2 (s) + SnCl_4 (aq) \quad (8.11)$$

(मरक्युरिक क्लोराइड से योग)

क्योंकि अभिक्रिया 8.11 में स्टैनसक्लोराइड में वैद्युत ऋणी तत्त्व क्लोरीन का योग हो रहा है, इसलिए साथ–साथ स्टैनिक क्लोराइड के रूप में इसका ऑक्सीकरण भी हो रहा है। उपरोक्त सभी अभिक्रियाओं को ध्यान से देखने पर शीघ्र ही इस बात का आभास हो जाता है कि ऑक्सीकरण तथा अपचयन हमेशा साथ–साथ घटित होते हैं। इसीलिए इनके लिए **अपचयोपचय** शब्द दिया गया।

उदाहरण 8.1

नीचे दी गई अभिक्रियाओं में पहचानिए कि किसका ऑक्सीकरण हो रहा है और किसका अपचयन–

(i) $H_2S (g) + Cl_2 (g) \rightarrow 2\ HCl (g) + S (s)$

(ii) $3Fe_3O_4 (s) + (s)\ 8\ Al (s) \rightarrow 9\ Fe (s) + 4Al_2O_3 (s)$

(iii) $2\ Na (s) + H_2 (g) \rightarrow 2\ NaH (s)$

हल

(i) H_2S का ऑक्सीकरण हो रहा है, क्योंकि हाइड्रोजन से ऋणविद्युती तत्त्व क्लोरीन का संयोग हो रहा है या धनविद्युती तत्त्व हाइड्रोजन का सल्फर से निष्कासन हो रहा है। हाइड्रोजन के संयोग के कारण क्लोरीन का अपचयन हो रहा है।

(ii) ऑक्सीजन के संयोग के कारण ऐलुमीनियम का ऑक्सीकरण हो रहा है। ऑक्सीजन के निष्कासन के कारण फैरस फैरिक ऑक्साइड (Fe_3O_4) का अपचयन हो रहा है।

© NCERT not to be republished

(iii) विद्युत्ऋणता की अवधारणा के सावधानीपूर्वक अनुप्रयोग से हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि सोडियम ऑक्सीकृत तथा हाइड्रोजन अपचयित होता है।

अभिक्रिया (iii) का चयन यहाँ इसलिए किया गया है, ताकि हम अपचयोपचय अभिक्रियाओं को अलग तरह से परिभाषित कर सकें।

8.2 इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण अभिक्रियाओं के रूप में अपचयोपचय अभिक्रियाएँ

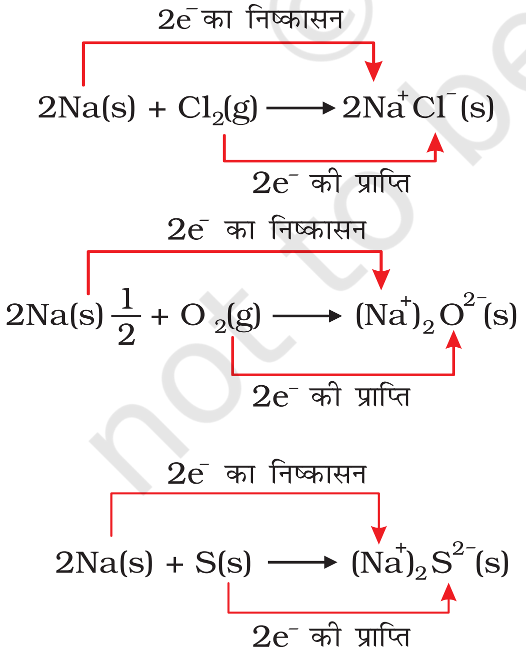
हम यह जान चुके हैं कि निम्नलिखित सभी अभिक्रियाओं में या तो ऑक्सीजन या अधिक ऋणविद्युती तत्त्व के संयोग के कारण सोडियम का ऑक्सीकरण हो रहा है; साथ-साथ क्लोरीन, ऑक्सीजन तथा सल्फर का अपचयन भी हो रहा है, क्योंकि इन तत्त्वों से धनविद्युती तत्त्व सोडियम का संयोग हो रहा है–

$2Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2NaCl\ (s)$ (8.12)

$4Na(s) + O_2(g) \rightarrow 2Na_2O(s)$ (8.13)

$2Na(s) + S(s) \rightarrow Na_2S(s)$ (8.14)

रासायनिक आबंध के नियमों के आधार पर सोडियम क्लोराइड, सोडियम ऑक्साइड तथा सोडियम सल्फाइड हमें आयनिक यौगिकों के रूप में विदित हैं। इन्हें Na^+Cl^- (s), $(Na^+)_2O^{2-}$(s) तथा $(Na^+)_2\ S^{2-}$ (s) के रूप में लिखना ज्यादा उचित होगा। विद्युत् आवेश उत्पन्न होने के कारण 8.12 से 8.14 तक की अभिक्रियाओं को हम यों लिख सकते हैं–



सुविधा के लिए उपरोक्त अभिक्रियाओं को दो चरणों में लिखा जा सकता है। एक में इलेक्ट्रॉनों का निष्कासन तथा दूसरे में इलेक्ट्रॉनों की प्राप्ति होती है। दृष्टांत रूप में सोडियम क्लोराइड के संभवन को अधिक परिष्कृत रूप में इस प्रकार भी लिख सकते हैं–

$2\ Na(s) \rightarrow 2\ Na^+(g) + 2e^-$

$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\ Cl^-(g)$

उपरोक्त दोनों चरणों को 'अर्द्ध अभिक्रिया' कहते हैं, जिनमें इलेक्ट्रॉनों की अभिलिप्तता साफ-साफ दिखाई देती है। दो अर्द्धक्रियाओं को जोड़ने से एक पूर्ण अभिक्रिया प्राप्त होती है–

$2\ Na(s) + Cl_2\ (g) \rightarrow 2\ Na^+\ Cl^-\ (s)$ या $2\ NaCl\ (s)$

8.12 से 8.14 तक की **अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन निष्कासन वाली अर्द्धअभिक्रियाओं को 'ऑक्सीकरण अभिक्रिया' तथा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करनेवाली अर्द्धअभिक्रिया को 'अपचयन अभिक्रिया' कहते हैं।** यहाँ यह बताना प्रासंगिक होगा कि स्पीशीज़ के आपसी व्यवहार की पारंपरिक अवधारणा तथा इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण के परस्पर मिलाने से ही ऑक्सीकरण और अपचयन की नई परिभाषा प्राप्त हुई है। 8.12 से 8.14 तक की अभिक्रियाओं में सोडियम, जिसका ऑक्सीकरण होता है, **अपचायक** के रूप में कार्य करता है, क्योंकि यह क्रिया करनेवाले प्रत्येक तत्त्व को इलेक्ट्रॉन देकर अपचयन में सहायता देता है। क्लोरीन, ऑक्सीजन तथा सल्फर अपचयित हो रहे हैं और **ऑक्सीकारक** का कार्य करते हैं, क्योंकि ये सोडियम द्वारा दिए गए इलेक्ट्रॉन स्वीकार करते हैं। सारांश रूप में हम यह कह सकते हैं–

ऑक्सीकरण : किसी स्पीशीज़ द्वारा इलेक्ट्रॉन का निष्कासन

अपचयन : किसी स्पीशीज़ द्वारा इलेक्ट्रॉन की प्राप्ति

ऑक्सीकारक: इलेक्ट्रॉनग्राही अभिकारक

अपचायक : इलेक्ट्रॉनदाता अभिकारक

उदाहरण 8.2

निम्नलिखित अभिक्रिया एक अपचयोपचय अभिक्रिया है, औचित्य बताइए–

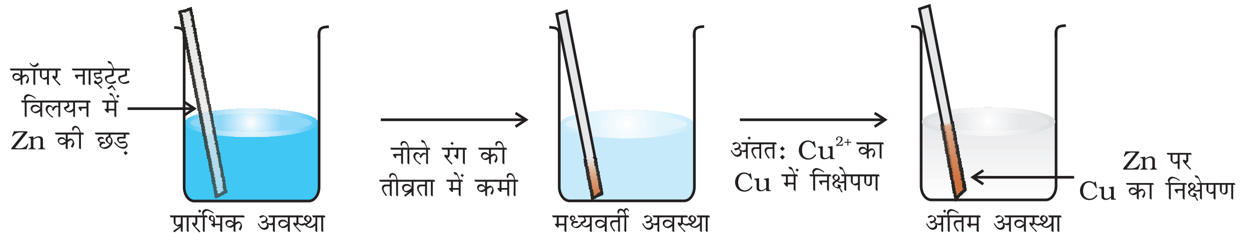
$2\ Na(s) + H_2(g) \rightarrow 2\ NaH\ (s)$

हल

क्योंकि उपरोक्त अभिक्रिया में बननेवाला यौगिक एक आयनिक पदार्थ है, जिसे Na^+H^- से प्रदर्शित किया जा सकता है, अत: इसकी अर्द्धअभिक्रिया इस प्रकार होगी–

$2\ Na\ (s) \rightarrow 2\ Na^+\ (g) + 2e^-$

© NCERT not to be republished



चित्र 8.1 बीकर में रखे कॉपर नाइट्रेट तथा ज़िंक के बीच होनेवाली अपचयोपचय अभिक्रिया

तथा दूसरी

H_2 (g) + 2e$^-$ → 2 H$^-$ (g)

इस अभिक्रिया का दो अर्द्धअभिक्रियाओं में विभाजन, सोडियम के ऑक्सीकरण तथा हाइड्रोजन के अपचयन का प्रदर्शन करता है। इस पूरी अभिक्रिया को अपचयोपचय अभिक्रिया कहते हैं।

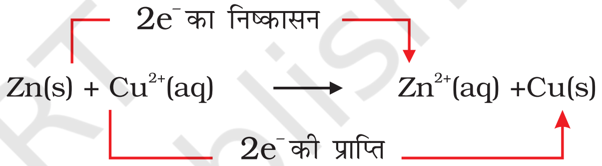
8.2.1 प्रतियोगी इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण अभिक्रियाएँ

जैसा चित्र 8.1 में दर्शाया गया है, ज़िंक धातु की एक पट्टी को एक घंटे के लिए कॉपर नाइट्रेट के जलीय विलयन में रखा गया है। आप देखेंगे कि धातु की पट्टी पर कॉपर धातु की लाल रंग की परत जम जाती है तथा विलयन का नीला रंग गायब हो जाता है। ज़िंक आयन Zn^{2+} का उत्पाद के रूप में बनना Cu^{2+} के रंग के विलुप्त होने से लिया जा सकता है। यदि Zn^{2+} वाले रंगहीन घोल में हाइड्रोजन सल्फाइड गैस गुजारें, तो ज़िंक सल्फाइड ZnS अवक्षेप का सफेद रंग अमोनिया द्वारा विलयन को क्षारीय करके देखा जा सकता है।

ज़िंक धातु तथा कॉपर नाइट्रेट के जलीय घोल के बीच होनेवाली अभिक्रिया निम्नलिखित है–

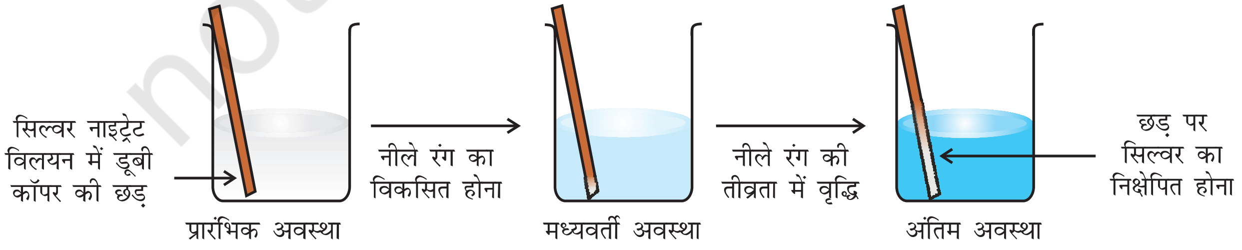
$$Zn(s) + Cu^{2+} (aq) \rightarrow Zn^{2+} (aq) + Cu(s) \quad (8.15)$$

अभिक्रिया 8.15 में ज़िंक से इलेक्ट्रॉनों के निष्कासन से Zn^{2+} बनता है। इसलिए ज़िंक का ऑक्सीकरण होता है। स्पष्ट है कि इलेक्ट्रॉनों के निष्कासन से ज़िंक का ऑक्सीकरण हो रहा है, तो किसी वस्तु का इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करने से अपचयन भी हो रहा है। ज़िंक द्वारा दिए गए इलेक्ट्रॉनों की प्राप्ति से कॉपर आयन अपचयित हो रहा है। अभिक्रिया 8.15 को हम इस प्रकार दुबारा लिख सकते हैं–

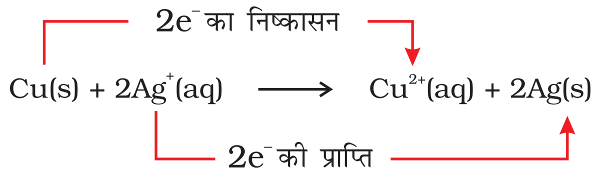


अब हम समीकरण 8.15 द्वारा दर्शाई गई अभिक्रिया की साम्यावस्था का अध्ययन करेंगे। इसके लिए हम कॉपर धातु की पट्टी को ज़िंक सल्फेट के घोल में डुबोकर रखते हैं। कोई भी प्रतिक्रिया दिखलाई नहीं देती और न ही Cu^{2+} का वह परीक्षण सफल होता है, जिसमें विलयन में H_2S गैस प्रवाहित करने पर क्युपरिक सल्फाइड CuS अवक्षेप का काला रंग मिलता है। यह परीक्षण बहुत संवेदनशील है, परंतु फिर भी Cu^{2+} आयन का बनना नहीं देखा जा सकता है। इससे हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि अभिक्रिया 8.15 की साम्यावस्था की अनुकूलता उत्पादों की ओर है। आइए, अब हम कॉपर धातु तथा सिल्वर नाइट्रेट के जलीय विलयन के बीच होनेवाली अभिक्रिया को चित्र 8.2 में दर्शाई गई व्यवस्था के अनुसार घटित करें।

आयन बनने के कारण घोल का रंग नीला हो जाता है, जो निम्नलिखित अभिक्रिया के कारण है–

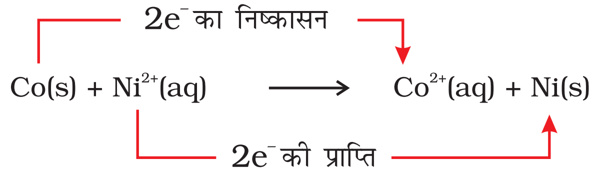


चित्र 8.2 एक बीकर में कॉपर धातु व सिल्वर नाइट्रेट के जलीय विलयन के बीच होने वाली अपचयोपचय अभिक्रिया



(8.16)

यहाँ $Cu(s)$ का Cu^{2+} में ऑक्सीकरण होता है तथा Ag^+ का $Ag(s)$ में अपचयन हो रहा है। साम्यावस्था $Cu^{2+}(aq)$ तथा $Ag(s)$ उत्पादों की दिशा में बहुत अनुकूल है। विषमता के तौर पर निकैल सल्फेट के घोल में रखी गई कोबाल्ट धातु के बीच अभिक्रिया का तुलनात्मक अध्ययन करें। यहाँ निम्नलिखित अभिक्रिया घटित हो रही है–



(8.17)

रासायनिक परीक्षणों से यह विदित होता है कि साम्यावस्था की स्थिति में $Ni^{2+}(aq)$ व $Co^{2+}(aq)$ दोनों की सांद्रता मध्यम होती है। यह परिस्थिति न तो अभिकारकों ($Co(s)$, न $Ni^{2+}(aq)$), न ही उत्पादों ($Co^{2+}(aq)$ और न $Ni(s)$) के पक्ष में है।

इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने के लिए यह प्रतियोगिता प्रसंगवश हमें अम्लों के बीच होनेवाली प्रोटॉन निष्कासन की प्रतियोगिता की याद दिलाती है। इस समरूपता के अनुसार इलेक्ट्रॉन निष्कासन की प्रवृत्ति पर आधारित धातुओं तथा उनके आयनों की एक सूची उसी प्रकार तैयार कर सकते हैं, जिस प्रकार अम्लों की प्रबलता की सूची तैयार की जाती है। वास्तव में हमने कुछ तुलनाएँ भी की हैं। हम यह जान गए हैं कि ज़िंक कॉपर को तथा कॉपर सिल्वर को इलेक्ट्रॉन देता है। इसलिए इलेक्ट्रॉन निष्कासन-क्षमता का क्रम $Zn > Cu > Ag$ हुआ। हम इस क्रम को विस्तृत करना चाहेंगे, ताकि **धातु सक्रियता सीरीज़ अथवा विद्युत् रासायनिक सीरीज़** बना सकें। विभिन्न धातुओं के बीच इलेक्ट्रॉनों की प्रतियोगिता की सहायता से हम ऐसे सेल बना सकते हैं, जो विद्युत् ऊर्जा का स्रोत हों। इन सेलों को 'गैलवेनिक सेल' कहते हैं। इनके बारे में हम अगली कक्षा में विस्तार से पढ़ेंगे।

8.3 ऑक्सीकरण-संख्या

निम्नलिखित अभिक्रिया, जिसमें हाइड्रोजन ऑक्सीजन से संयोजन करके जल बनाता है, इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण का एक अल्पविदित उदाहरण है–

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) \qquad (8.18)$$

यद्यपि यह एक सरल तरीका तो नहीं है, फिर भी हम यह सोच सकते हैं कि H_2 अणु में H परमाणु उदासीन (शून्य) स्थिति से H_2O में धन् स्थिति प्राप्त करता है। ऑक्सीजन परमाणु O_2 में शून्य स्थिति से द्विऋणी स्थिति प्राप्त करते हैं। यह माना गया है कि H से O की ओर इलेक्ट्रॉन स्थानांतरित हो गया है। परिणामस्वरूप H_2 का ऑक्सीकरण तथा O_2 का अपचयन हो गया है। बाद में हम यह पाएँगे कि यह आवेश स्थानांतरण आंशिक रूप से ही होता है। यह बेहतर होगा कि इसे इलेक्ट्रॉन विस्थापन (शिफ्ट) से दर्शाया जाए, न कि H द्वारा इलेक्ट्रॉन निष्कासन तथा O द्वारा इलेक्ट्रॉन की प्राप्ति। यहाँ समीकरण 8.18 के बारे में जो कुछ कहा गया है, वही अन्य सहसंयोजक यौगिकों वाली अन्य अभिक्रियाओं के बारे में कहा जा सकता है। इनके दो उदाहरण हैं–

$$H_2(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g) \qquad (8.19)$$

और

$$CH_4(g) + 4Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(l) + 4HCl(g) \qquad (8.20)$$

सहसंयोजक यौगिकों के उत्पाद की अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन विस्थापन को ध्यान में रखकर ऑक्सीकरण-संख्या विधि का विकास किया गया है, ताकि अपचयोपचय अभिक्रियाओं का रिकॉर्ड रखा जा सके। इस विधि में यह माना गया है कि कम ऋणविद्युत् परमाणु से अधिक ऋणविद्युत् तथा इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण पूरी तरह से हो जाता है। उदाहरणार्थ–8.18 से 8.20 तक के समीकरणों को हम दोबारा इस प्रकार लिखते हैं। यहाँ के सभी परमाणुओं पर आवेश भी दर्शाया गया है–

$$\overset{0}{2H_2}(g) + \overset{0}{O_2}(g) \rightarrow 2\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}(l) \qquad (8.21)$$

$$\overset{0}{H_2}(s) + \overset{0}{Cl_2}(g) \rightarrow 2\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}(g) \qquad (8.22)$$

$$\overset{-4}{C}\overset{+1}{H_4}(g) + 4\overset{0}{Cl_2}(g) \rightarrow 4\overset{+4}{C}\overset{-1}{Cl_4}(l) + 4\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}(g) \qquad (8.23)$$

इसपर बल दिया जाए कि इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण की कल्पना केवल लेखा-जोखा रखने के लिए की गई है। इस एकक में आगे चलने पर स्पष्ट हो जाएगा कि यह अपचयोपचय अभिक्रियाओं को सरलता से दर्शाती है।

किसी यौगिक में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या उसकी ऑक्सीकरण स्थिति को दर्शाती है, जिसे इस नियम के आधार पर किया जाता है कि सहसंयोजक आबंधन में इलेक्ट्रॉन युगल केवल अधिक वैद्युत-ऋणी तत्त्व से संबद्ध होता है।

इसे हमेशा याद रखना या जान लेना संभव नहीं है कि

© NCERT not to be republished

यौगिक में कौन सा तत्त्व अधिक वैद्युत-ऋणी है। इसलिए यौगिक/आयन के किसी तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या का मान जानने के लिए कुछ नियम बनाए गए हैं। यदि किसी अणु/आयन में किसी तत्त्व के दो अथवा दो से अधिक परमाणु उपस्थित हों, (जैसे $Na_2S_2O_3$ / $Cr_2O_7^{2-}$) तो उस तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या उसके सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण-संख्या की औसत होगी। अब हम ऑक्सीकरण-संख्या की गणना के निम्नलिखित नियमों को बताएँगे–

1. तत्त्वों में स्वतंत्र या असंयुक्त दशा में प्रत्येक परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्या शून्य होती है। प्रत्यक्षतः H_2, O_2, Cl_2, O_3, P_4, S_8, Na, Mg तथा Al में सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण-संख्या समान रूप से शून्य है।
2. केवल एक परमाणु वाले आयनों में परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्या उस आयन में स्थित आवेश का मान है। इस प्रकार Na^+ आयन की ऑक्सीकरण-संख्या +1, Mg^{2+} आयन की +2, Fe^{3+}आयन की +3, Cl^- आयन की –1 तथा O^{2-} आयन की –2 है। सभी क्षार धातुओं की उनके यौगिकों में ऑक्सीकरण-संख्या +1 होती है तथा सभी क्षारीय मृदा धातुओं की ऑक्सीकरण-संख्या +2 होती है। ऐलुमीनियम की उसके यौगिकों में ऑक्सीकरण-संख्या सामान्यतः +3 मानी जाती है।
3. अधिकांश यौगिकों में ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण-संख्या –2 होती है। हमें दो प्रकार के अपवाद मिलते हैं। पहला–परॉक्साइडों तथा सुपर ऑक्साइडों में और उन यौगिकों में, जहाँ ऑक्सीजन के परमाणु एक-दूसरे से सीधे-सीधे जुड़े रहते हैं। परॉक्साइडों (जैसे–H_2O_2, NO_2O_2) में प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु ऑक्सीकरण-संख्या –1 है। सुपर ऑक्साइड (जैसे–KO_2 RbO_2 में प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु के लिए ऑक्सीकरण-संख्या –½ निर्धारित की गई है। दूसरा अपवाद बहुत दुर्लभ है, जिसमें ऑक्सीजन डाइफ्लुओराइड (OF_2)तथा डाइऑक्सीजन डाइफ्लुओराइड (O_2F_2) जैसे यौगिकों में ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण-संख्या क्रमशः +2 तथा +1 है। यह संख्या ऑक्सीजन की आबंधन स्थिति पर निर्भर है, लेकिन यह सदैव धनात्मक ही होगी।
4. हाइड्रोजन की ऑक्सीकरण-संख्या +1 होती है। केवल उस दशा को छोड़कर, जहाँ धातुएँ इससे द्विअंगी यौगिक बनाती हैं (केवल दो तत्त्वों वाले यौगिक)। उदाहरण के लिए LiH, NaH तथा CaH_2 में हाइड्रोजन की ऑक्सीकरण-संख्या 1 है।
5. सभी यौगिकों में फ्लुओरीन की ऑक्सीकरण-संख्या 1 होती है। यौगिकों में हैलाइड आयनों के अन्य हैलोजनों (Cl, Br, तथा I) की ऑक्सीकरण-संख्या भी –1 है। क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन जब ऑक्सीजन से संयोजित होते हैं, तो इनकी ऑक्सीकरण-संख्या धनात्मक होती है। उदाहरणार्थ–ऑक्सीअम्लों तथा ऑक्सीएनायनों में।
6. यौगिक में सभी परमाणुओं की ऑक्सीकारक-संख्याओं का बीजीय योग शून्य ही होता है। बहुपरमाणुक आयनों में इसके सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण-संख्या का बीजीय योग उस आयन के आवेश के बराबर होता है। इस तरह $(CO_3)^{2-}$ में तीनों ऑक्सीजन तथा एक कार्बन परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्याओं का योग –2 ही होगा।

इन नियमों के अनुपालन से अणु या आयन में उपस्थित अपेक्षित इच्छित तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या हम ज्ञात कर सकते हैं। यह स्पष्ट है कि धात्विक तत्त्वों की ऑक्सीकरण-संख्या धनात्मक होती है तथा अधात्विक तत्त्वों की ऑक्सीकरण-संख्या धनात्मक या ऋणात्मक होती है। संक्रमण धातु तत्त्व अनेक धनात्मक ऑक्सीकरण-संख्या दर्शाते हैं। पहले दो वर्गों के परमाणुओं के लिए उनकी वर्ग-संख्या ही उनकी उच्चतम ऑक्सीकरण-संख्या होगी तथा अन्य वर्गों में यह वर्ग-संख्या में से 10 घटाकर होगी। इसका अर्थ यह है कि किसी तत्त्व के परमाणु की उच्चतम ऑक्सीकरण-संख्या आवर्तसारणी में आवर्त में सामान्यतः बढ़ती जाती है। तीसरे आवर्त में ऑक्सीकरण-संख्या 1 से 7 तक बढ़ती है, जैसा निम्नलिखित यौगिकों के तत्त्वों द्वारा इंगित किया गया है।

ऑक्सीकरण-संख्या के स्थान पर ऑक्सीकरण-अवस्था पद का प्रयोग भी कई बार किया जाता है। अतः CO_2 में कार्बन की ऑक्सीकरण-अवस्था +4 है, जो इसकी ऑक्सीकरण-संख्या भी है। इसी प्रकार ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण अवस्था –2 है। इसका तात्पर्य यह है कि तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या

वर्ग	1	2	13	14	15	16	17
तत्त्व	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
यौगिक	NaCl	$MgSO_4$	AlF_3	$SiCl_4$	P_4O_{10}	SF_6	$HClO_4$
तत्त्व की अधिकतम समूह ऑक्सीकरण-संख्या/अवस्था	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7

© NCERT not to be republished

उसकी ऑक्सीकरण-अवस्था को दर्शाती है। जर्मन रसायनज्ञ अल्फ्रेड स्टॉक के अनुसार यौगिकों में धातु की ऑक्सीकरण-अवस्था को रोमन संख्यांक में कोष्ठक में लिखा जाता है। इसे **स्टॉक संकेतन** कहा जाता है। इस प्रकार ऑरस क्लोराइड तथा ऑरिक क्लोराइड को Au(I)Cl और $Au(III)Cl_3$ लिखा जाता है। इसी प्रकार स्टेनस क्लोराइड तथा स्टेनिक क्लोराइड को $Sn(II)Cl_2$ और $Sn(IV)Cl_4$ लिखा जाता है। ऑक्सीकरण-संख्या में परिवर्तन को ऑक्सीकरण अवस्था में परिवर्तन के रूप में माना जाता है, जो यह पहचानने में भी सहायता देता है कि स्पीशीज़ ऑक्सीकृत अवस्था में है या अपचित अवस्था में इस प्रकार $Hg(II)Cl_2$ की अपचित अवस्था $Hg_2(I)Cl_2$ है।

उदाहरण 8.3

स्टॉक संकेतन का उपयोग करते हुए निम्नलिखित यौगिकों को निरूपित कीजिए–

$HAuCl_4$, Tl_2O, FeO, Fe_2O_3, CuI, CuO, MnO तथा MnO_2

हल

ऑक्सीकरण-संख्या की गणना के विभिन्न नियमों के अनुसार प्रत्येक धातु की ऑक्सीकरण-संख्या इस प्रकार है–

$HAuCl_4$	→	Au की 3
Tl_2O	→	Tl की 1
FeO	→	Fe की 2
Fe_2O_3	→	Fe की 3
CuI	→	Cu की 1
CuO	→	Cu की 2
MnO	→	Mn की 2
MnO_2	→	Mn की 4

इसलिए इन यौगिकों का निरूपण इस प्रकार है–

$HAu(III)Cl_4$, $Tl_2(I)O$, Fe(II)O, $Fe_2(III)O_3$, Cu(I)I, Cu(II)O, Mn(II)O, $Mn(IV)O_2$

ऑक्सीकरण-संख्या के विचार का प्रयोग ऑक्सीकरण, अपचयन, ऑक्सीकारक, अपचायक तथा अपचयोपचय अभिक्रिया को परिभाषित करने के लिए होता है। संक्षेप में हम यह कह सकते हैं–

ऑक्सीकरण : दिए गए पदार्थ में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या में वृद्धि।

अपचयन : दिए गए पदार्थ में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या में ह्रास।

ऑक्सीकारक : वह अभिकारक, जो दिए गए पदार्थ में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संरख्या में वृद्धि करे। ऑक्सीकारकों को 'ऑक्सीडेंट' भी कहते हैं।

अपचायक : वह अभिकारक, जो दिए गए पदार्थ में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या में कमी करे। इन्हें **रिडक्टेंट** भी कहते हैं।

उदाहरण 8.4

सिद्ध कीजिए कि निम्नलिखित अभिक्रिया अपचयोपचय अभिक्रिया है–

$$2Cu_2O(s) + Cu_2S(s) \rightarrow 6Cu(s) + SO_2(g)$$

उन स्पीशीज़ की पहचान कीजिए, जो ऑक्सीकृत तथा अपचयित हो रही हैं, जो ऑक्सीडेंट और रिडक्टेंट की तरह कार्य कर रही हैं।

हल

आइए, इस अभिक्रिया के सभी अभिकारकों की ऑक्सीकरण-संख्या लिखें, जिसके परिणामस्वरूप हम पाते हैं–

$$2\overset{+1}{Cu_2}\overset{-2}{O}(s) + \overset{+1}{Cu_2}\overset{-2}{S}(s) \rightarrow 6\overset{0}{Cu}(s) + \overset{+4}{S}\overset{-2}{O_2}$$

इससे हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि इस अभिक्रिया में कॉपर का +1 अवस्था से शून्य ऑक्सीकरण अवस्था तक अपचयन तथा सल्फर का –2 से +4 तक ऑक्सीकरण हो रहा है। इसलिए उपरोक्त अभिक्रिया अपचयोपचय अभिक्रिया है। इसके अतिरिक्त Cu_2S में सल्फर की ऑक्सीकरण-संख्या की वृद्धि में Cu_2O सहायक है। अतः Cu(I) ऑक्सीडेंट हुआ तथा Cu_2S का सल्फर स्वयं Cu_2S और Cu_2O में कॉपर की ऑक्सीकरण-संख्या की कमी में सहायक है। अतः Cu_2S रिडक्टेंट हुआ।

8.3.1 अपचयोपचय अभिक्रियाओं के प्रारूप

1. योग अभिक्रियाएँ

योग अभिक्रिया को इस प्रकार लिखा जाता है– $A + B \rightarrow C$। ऐसी अभिक्रियाओं की अपचयोपचय अभिक्रिया होने के लिए A या B में से एक को या दोनों को तत्त्व रूप में ही होना चाहिए। ऐसी सभी दहन अभिक्रियाएँ, जिनमें तत्त्व रूप में ऑक्सीजन या अन्य अभिक्रियाएँ संपन्न होती है तथा ऐसी

© NCERT not to be republished

अभिक्रियाएँ, जिनमें डाइऑक्सीजन से अतिरिक्त दूसरे तत्त्वों का उपयोग हो रहा है, 'अपचयोपचय अभिक्रियाएँ' कहलाती हैं। इस श्रेणी के कुछ महत्त्वपूर्ण उदाहरण हैं–

0 0 +4 –2

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ (8.24)

0 0 +2 –3

$3Mg(s) + N_2(g) \rightarrow Mg_3N_2(s)$ (8.25)

–4+1 0 +4–2 +1 –2

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

2. अपघटन अभिक्रियाएँ

अपघटन अभिक्रियाएँ संयोजन अभिक्रियाओं के विपरीत होती हैं। विशुद्ध रूप से अपघटन अभिक्रियाओं के अंतर्गत यौगिक दो या अधिक भागों में विखंडित होता है, जिसमें कम से कम एक तत्त्व रूप में होता है। इस श्रेणी की अभिक्रियाओं के उदाहरण हैं–

+1 –2 0 0

$2H_2O(l) \xrightarrow{\Delta} 2H_2(g) + O_2(g)$ (8.26)

+1 –1 0 0

$2NaH(s) \xrightarrow{\Delta} 2Na(s) + H_2(g)$ (8.27)

+1 +5 –2 +1 –1 0

$2KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2KCl(s) + 3O_2(g)$ (8.28)

ध्यान से देखने पर हम पाते हैं कि योग अभिक्रियाओं में मेथैन के हाइड्रोजन की तथा अभिक्रिया (8.28) में पोटैशियम क्लोरेट के पोटैशियम की ऑक्सीकरण-संख्या में कोई परिवर्तन नहीं होता। यहाँ यह बात भी ध्यान देने योग्य है कि सभी अपघटन अभिक्रियाएँ अपचयोपचय नहीं होती हैं, जैसे–

+2 +4 –2 +2 –2 +4–2

$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$

3. विस्थापन अभिक्रियाएँ

विस्थापन अभिक्रियाओं में यौगिक के आयन (या परमाणु) दूसरे तत्त्व के आयन (या परमाणु) द्वारा विस्थापित हो जाते हैं। इसे इस प्रकार प्रदर्शित किया जाता है–

$X + YZ \rightarrow XZ + Y$

विस्थापन अभिक्रियाएँ दो प्रकार की होती हैं– धातु विस्थापन तथा अधातु विस्थापन।

(अ) धातु विस्थापन : यौगिक में एक धातु दूसरी धातु को मुक्त अवस्था में विस्थापित कर सकती है। खंड 8.2.1 के अंतर्गत हम इस प्रकार की अभिक्रियाओं का अध्ययन कर चुके हैं। धातु विस्थापन अभिक्रियाओं का उपयोग धातुकर्मीय प्रक्रमों में, अयस्कों में यौगिकों से शुद्ध धातु प्राप्त करने के लिए होता है। इनके कुछ उदाहरण हैं–

+2+6–2 0 0 +2+6–2

$CuSO_4(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + ZnSO_4(aq)$ (8.29)

+5–2 0 0 +2–2

$V_2O_5(s) + 5Ca(s) \xrightarrow{\Delta} 2V(s) + 5CaO(s)$ (8.30)

+4 –1 0 0 +2 –1

$TiCl_4(l) + 2Mg(s) \xrightarrow{\Delta} Ti(s) + 2MgCl_2(s)$ (8.31)

+3 –2 0 +3 –2 0

$Cr_2O_3(s) + 2Al(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 2Cr(s)$ (8.32)

इन सभी में अपचायक धातु अपचित धातु की अपेक्षा श्रेष्ठ अपचायक है, जिनकी इलेक्ट्रॉन निष्कासन-क्षमता अपचित धातु की तुलना में अधिक है।

(ब) अधातु विस्थापन : अधातु विस्थापन अपचयोपचय अभिक्रियाओं में हाइड्रोजन विस्थापन, ऑक्सीजन विस्थापन आदि दुर्लभ अभिक्रियाएँ शामिल हैं।

सभी क्षार धातुएँ तथा कुछ क्षार मृदा धातुएँ (Ca, Sr या Ba) श्रेष्ठ रिडक्टेंट हैं, जो शीतल जल से हाइड्रोजन का विस्थापन कर देती हैं।

0 +1 –2 +1–2+1 0

$2Na(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$ (8.33)

0 +1 –2 +2–2+1 0

$Ca(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + H_2(g)$ (8.34)

मैग्नीशियम, आयरन आदि कम सक्रिय धातुएँ भाप से डाइहाइड्रोजन गैस का उत्पादन करती हैं।

0 +1–2 +2 –2+1 0

$Mg(s) + 2H_2O(l) \xrightarrow{\Delta} Mg(OH)_2(s) + H_2(g)$ (8.35)

0 +1–2 +3 –2 0

$2Fe(s) + 3H_2O(l) \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3(s) + 3H_2(g)$ (8.36)

बहुत सी धातुएँ, जो शीतल जल से क्रिया नहीं करतीं, अम्लों से हाइड्रोजन को विस्थापित कर सकती हैं। अम्लों से डाइहाइड्रोजन उन धातुओं द्वारा भी उत्पादित होती हैं, जो भाप से क्रिया नहीं करती। केडमियम तथा टिन इसी प्रकार की धातुओं के उदाहरण हैं। अम्लों से हाइड्रोजन के विस्थापन के कुछ उदाहरण हैं–

© NCERT not to be republished

0 +1–1 +2 –1 0

$$Zn(s) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g) \quad (8.37)$$

0 +1–1 +2 –1 0

$$Mg(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g) \quad (8.38)$$

0 +1 –1 +2 –1 0

$$Fe(s) + 2HCl(aq) \rightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g) \quad (8.39)$$

8.37 से 8.39 तक की अभिक्रियाएँ प्रयोगशाला में डाइहाइड्रोजन गैस तैयार करने में उपयोगी हैं। हाइड्रोजन गैस की निकास की गति धातुओं की सक्रियता की परिचायक है, जो Fe जैसी कम सक्रिय धातुओं में न्यूनतम तथा Mg जैसी अत्यंत सक्रिय धातुओं के लिए उच्चतम होती है। सिल्वर (Ag), गोल्ड (Au) आदि धातुएँ, जो प्रकृति में प्राकृत अवस्था में पाई जाती हैं, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से भी क्रिया नहीं करती हैं।

खंड 8.2.1 में हम यह चर्चा कर चुके हैं कि ज़िंक (Zn), कॉपर (Cu) तथा सिल्वर (Ag) धातुओं की इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति उनका अपचायक क्रियाशीलता-क्रम Zn > Cu > Ag दर्शाती है। धातुओं के समान हैलोजनों की सक्रियता श्रेणी का अस्तित्त्व है। आवर्त सारणी के 17वें वर्ग में फ्लुओरीन से आयोडीन तक नीचे जाने पर इन तत्त्वों की ऑक्सीकारक क्रियाशीलता शिथिल होती जाती है। इसका अर्थ यह हुआ कि फ्लुओरीन इतनी सक्रिय है कि यह विलयन से क्लोराइड, ब्रोमाइड या आयोडाइड आयन विस्थापित कर सकती है। वास्तव में फ्लुओरीन की सक्रियता इतनी अधिक है कि यह जल से क्रिया करके उससे ऑक्सीजन विस्थापित कर देती है।

+1–2 0 +1–1 0

$$2H_2O(l) + 2F_2(g) \rightarrow 4HF(aq) + O_2(g) \quad (8.40)$$

यही कारण है कि क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन की फ्लुओरीन द्वारा विस्थापन अभिक्रियाएँ सामान्यत: जलीय विलयन में घटित नहीं करते हैं। दूसरी ओर ब्रोमाइड तथा आयोडाइड आयनों को उनके जलीय विलयनों से क्लोरीन इस प्रकार विस्थापित कर सकती है–

0 +1 –1 +1–1 0

$$Cl_2(g) + 2KBr(aq) \rightarrow 2KCl(aq) + Br_2(l) \quad (8.41)$$

0 +1–1 +1–1 0

$$Cl_2(g) + 2KI(aq) \rightarrow 2KCl(aq) + I_2(s) \quad (8.42)$$

Br_2 तथा I_2 के रंगीन तथा CCl_4 में विलेय होने के कारण इनको विलयन के रंग द्वारा आसानी से पहचाना जा सकता है। उपरोक्त अभिक्रियाओं को आयनिक रूप में इस प्रकार लिख सकते हैं–

0 –1 –1 0

$$Cl_2(g) + 2Br^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + Br_2(l) \quad (8.41a)$$

0 –1 –1 0

$$Cl_2(g) + 2I^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + I_2(s) \quad (8.42b)$$

प्रयोगशाला में Br^- तथा I^- की परीक्षण-विधि, जिसका प्रचलित नाम 'परत परीक्षण' (Layer test) है, का आधार अभिक्रियाएँ 8.41 तथा 8.42 हैं। यह बताना अप्रासंगिक नहीं होगा कि इसी प्रकार विलयन में ब्रोमीन आयोडाइड आयन का विस्थापन कर सकती है।

0 –1 –1 0

$$Br_2(l) + 2I^-(aq) \rightarrow 2Br^-(aq) + I_2(s) \quad (8.43)$$

हैलोजेन विस्थापन की अभिक्रियाओं का औद्योगिक अनुप्रयोग होता है। हैलाइडों से हैलोजेन की प्राप्ति के लिए ऑक्सीकरण विधि की आवश्यकता होती है, जिसे निम्नलिखित अभिक्रिया से दर्शाते हैं–

$$2X^- \rightarrow X_2 + 2e^- \quad (8.44)$$

यहाँ X हैलोजेन तत्त्व को प्रदर्शित करता है। यद्यपि रासायनिक साधनों द्वारा Cl^-, Br^- तथा I^- को ऑक्सीकृत करने के लिए शक्तिशाली अभिकारक फ्लुओरीन उपलब्ध है, परंतु F^- को F_2 में बदलने के लिए कोई भी रासायनिक साधन संभव नहीं है। F^- से F_2 प्राप्त करने के लिए केवल विद्युत्-अपघटन द्वारा ऑक्सीकरण ही एक साधन है, जिसका अध्ययन आप आगे चलकर करेंगे।

4. असमानुपातन अभिक्रियाएँ

असमानुपातन अभिक्रियाएँ विशेष प्रकार की अपचयोपचय अभिक्रियाएँ हैं। असमानुपातन अभिक्रिया में तत्त्व की एक ऑक्सीकरण अवस्था एक साथ ऑक्सीकृत तथा अपचयित होती है। असमानुपातन अभिक्रिया में सक्रिय पदार्थ का एक तत्त्व कम से कम तीन ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्राप्त कर सकता है। क्रियाशील पदार्थ में यह तत्त्व माध्यमिक ऑक्सीकरण अवस्था में होता है तथा रासायनिक परिवर्तन में उस तत्त्व की उच्चतर तथा निम्नतर ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्राप्त होती हैं। हाइड्रोजन परॉक्साइड का अपघटन एक परिचित उदाहरण है, जहाँ ऑक्सीजन तत्त्व का असमानुपातन होता है।

+1 –1 +1–2 0

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g) \quad (8.45)$$

यहाँ परॉक्साइड की ऑक्सीजन, जो –1 अवस्था में है, O_2 में शून्य अवस्था में तथा H_2O में –2 अवस्था में परिवर्तित हो जाती है ।

फॉस्फोरस, सल्फर तथा क्लोरीन का क्षारीय माध्यम में असमानुपातन निम्नलिखित ढंग से होता है –

0 +1 –3 +1

$$P_4(s) + 3OH^-(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow PH_3(g) + 3H_2PO_2^-(aq) \quad (8.46)$$

© NCERT not to be republished

$$\overset{0}{S_8}(s) + 12\,OH^-(aq) \rightarrow 4\overset{2}{S^{2-}}(aq) + 2\overset{+2}{S_2}O_3^{2-}(aq) + 6H_2O(l) \quad (8.47)$$

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow \overset{+1}{Cl}O^-(aq) + \overset{-1}{Cl^-}(aq) + H_2O(l) \quad (8.48)$$

अभिक्रिया 8.48 घरेलू विरंजक के उत्पाद को दर्शाती है। अभिक्रिया में बननेवाला हाइपोक्लोराइट आयन (ClO^-) रंगीन धब्बों को ऑक्सीकृत करके रंगहीन यौगिक बनाता है। यह बताना रुचिकर होगा कि ब्रोमीन तथा आयोडीन द्वारा वही प्रकृति प्रदर्शित होती है, जो क्लोरीन द्वारा अभिक्रिया 8.48 में प्रदर्शित होती है, लेकिन क्षार से फ्लुओरीन की अभिक्रिया भिन्न ढंग से, अर्थात् इस प्रकार होती है–

$$2\,F_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2\,F^-(aq) + OF_2(g) + H_2O(l) \quad (8.49)$$

यह ध्यान देने की बात है कि अभिक्रिया 8.49 में निस्संदेह फ्लुओरीन जल से क्रिया करके कुछ ऑक्सीजन भी देती है। फ्लुओरीन द्वारा दिखाया गया भिन्न व्यवहार आश्चर्यजनक नहीं है, क्योंकि हमें ज्ञात है कि फ्लुओरीन सर्वाधिक विद्युत् ऋणी तत्त्व होने के कारण धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित नहीं कर सकती।

इसका तात्पर्य यह हुआ कि हैलोजनों में फ्लुओरीन असमानुपातन प्रवृत्ति नहीं दर्शा सकती।

उदाहरण 8.5

इनमें से कौन सा स्पीशीज़ असमानुपातन प्रवृत्ति नहीं दर्शाती और क्यों?

ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^- तथा ClO_4^-

उन सभी स्पीशीज़ की अभिक्रियाएँ भी लिखिए, जो असमानुपातन दर्शाती है।

हल

क्लोरीन के उपरोक्त ऑक्सीजन आयनों में ClO_4^- असमानुपातन नहीं दर्शाती, क्योंकि इन ऑक्सोएनायनों में क्लोरीन अपनी उच्चतर ऑक्सीकरण अवस्था +7 में उपस्थित है। शेष तीनों ऑक्सोएनायनों की असमानुपातन अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं–

$$3\overset{+1}{Cl}O^- \rightarrow 2\overset{-1}{Cl^-} + \overset{+5}{Cl}O_3^-$$

$$6\,\overset{+3}{Cl}O_2^- \xrightarrow{h\nu} \overset{-1}{Cl^-} + 2\overset{+5}{Cl}O_3^-$$

$$4\,\overset{+5}{Cl}O_3^- \rightarrow \overset{-1}{Cl^-} + 3\,\overset{+7}{Cl}O_4^-$$

उदाहरण 8.6

निम्नलिखित अपचयोपचय अभिक्रियाओं को वर्गीकृत कीजिए –

(क) $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO(g)$

(ख) $2Pb(NO_3)_2(s) \rightarrow 2PbO(s) + 4\,NO_2(g) + O_2(g)$

(ग) $NaH(s) + H_2O(l) \rightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$

(घ) $2NO_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow NO_2^-(aq) + NO_3^-(aq) + H_2O(l)$

हल

अभिक्रिया 'क' का यौगिक नाइट्रिक ऑक्साइड तत्त्वों के संयोजन द्वारा बनता है। यह संयोजन अभिक्रिया का उदाहरण है। अभिक्रिया 'ख' में लेड नाइट्रेट तीन भागों में अपघटित होता है। इसलिए इस अभिक्रिया को अपघटन श्रेणी में वर्गीकृत करते हैं। अभिक्रिया 'ग' में जल में उपस्थित हाइड्रोजन का विस्थापन हाइड्राइड आयन द्वारा होने के फलस्वरुप डाइहाइड्रोजन गैस बनती है। इसलिए इसे 'विस्थापन अभिक्रिया' कहते हैं। अभिक्रिया 'घ' में NO_2 (+4 अवस्था) का NO_2^- (+3 अवस्था) तथा NO_3^- (+5 अवस्था) में असमानुपातन होता है। इसलिए यह अभिक्रिया असमानापातन अपचयोपचय अभिक्रिया है।

उदाहरण 8.7

निम्नलिखित अभिक्रियाएँ अलग ढंग से क्यों होती हैं?

$Pb_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3PbCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$ तथा

$Pb_3O_4 + 4HNO_3 \rightarrow 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$

हल

वास्तव में Pb_3O_4, 2 मोल PbO तथा 1 मोल PbO_2 का रससमीकरणमिती मिश्रण है। PbO_2 में लेड की ऑक्सीकरण अवस्था +4 है, जबकि PbO में लेड की स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था +2 है। PbO_2 इस प्रकार ऑक्सीडेंट (ऑक्सीकरण के रूप में) की भाँति अभिक्रिया कर सकता है। इसलिए HCl के क्लोराइड आयन को क्लोरीन में ऑक्सीकृत कर सकता है। हमें यह भी ध्यान में रखना चाहिए कि PbO एक क्षारीय ऑक्साइड है। इसलिए अभिक्रिया–

© NCERT not to be republished

$Pb_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3PbCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$
को दो भागों में विभक्त कर सकते हैं। जैसे–
$2PbO + 4HCl \rightarrow 2PbCl_2 + 2H_2O$
(अम्ल-क्षार अभिक्रिया)

$$\overset{+4}{Pb}O_2 + 4H\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{+2}{Pb}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$$

(अपचयोपचय अभिक्रिया)

चूँकि HNO_3 स्वयं एक ऑक्सीकारक है, अतः PbO_3 तथा HNO_3 के बीच होने वाली अम्ल-क्षार अभिक्रिया है–

$$2PbO + 4HNO_3 \rightarrow 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

इस अभिक्रिया में PbO_2 की HNO_3 के प्रति निष्क्रियता HCl से होने वाली अभिक्रिया से अलग होती है।

भिन्नात्मक ऑक्सीकरण-संख्या विरोधाभास

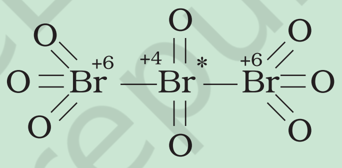
कभी-कभी हमें कुछ ऐसे यौगिक भी मिलते हैं, जिनमें किसी एक तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या भिन्नात्मक होती है। उदाहरणार्थ C_3O_2 (जहाँ कार्बन की ऑक्सीकरण-संख्या 4/3 है) Br_3O_8 (जहाँ ब्रोमीन की ऑक्सीकरण-संख्या 16/3 है) तथा $Na_2S_4O_6$ (जहाँ सल्फर की ऑक्सीकरण-संख्या 5/2 है)।

हमें यह ज्ञात है कि भिन्नात्मक ऑक्सीकरण-संख्या स्वीकार्य नहीं है, क्योंकि इलेक्ट्रॉनों का सहभाजन/स्थानांतरण आंशिक नहीं हो सकता। वास्तव में भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रेक्षित किए जा रहे तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्याओं का औसत है तथा संरचना प्राचलों से ज्ञात होता है कि वह तत्त्व, जिसकी भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था होती है, अलग-अलग ऑक्सीकरण अवस्था में उपस्थित है। C_3O_2, Br_3O_8 तथा $S_4O_6^{2-}$ स्पीशीज़ की संरचनाओं में निम्नलिखित परिस्थितियाँ दिखती हैं–

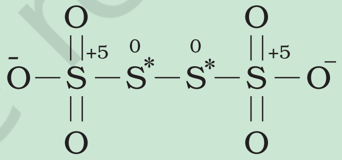
(कार्बन सबॉक्साइड) C_3O_2 की संरचना है–

$$O = \overset{+2}{C} = \overset{0}{C^*} = \overset{+2}{C} = O$$

Br_3O_8 (ट्राइब्रोमोऑक्टोसाइड) की संरचना है–



$S_4O_6^{2-}$ (टेट्रा थायोनेट) की संरचना है–



प्रत्येक स्पीशीज़ के तारांकित परमाणु उसी तत्त्व के अन्य परमाणुओं से अलग ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है। इससे यह प्रतीत होता है कि C_3O_2 में दो कार्बन परमाणु +2 ऑक्सीकरण अवस्था में तथा तीसरा शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में है और इनकी औसत संख्या 4/3 है। वास्तव में किनारे वाले दोनों कार्बनों की ऑक्सीकरण-संख्या +2 तथा बीच वाले कार्बन की शून्य है। इसी प्रकार Br_3O_8 में किनारे वाले दोनों प्रत्येक ब्रोमीन की ऑक्सीकरण अवस्था +6 है तथा बीच वाले ब्रोमीन परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था +4 है। एक बार फिर औसत संख्या 16/3 वास्तविकता से दूर है। इसी प्रकार से स्पीशीज़ $S_4O_6^{2-}$ में किनारे वाले दोनों सल्फर +5 ऑक्सीकरण अवस्था तथा बीच वाले दोनों सल्फर परमाणु शून्य दर्शाते हैं। चारों सल्फर परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्या का औसत 5/2 होगा, जबकि वास्तव में प्रत्येक सल्फर परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्या क्रमशः +5,0,0 तथा +5 है।

इस प्रकार हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था को हमें सावधानी से लेना चाहिए तथा वास्तविकता ऑक्सीकरण-संख्या उसकी संरचना से ही प्रदर्शित होती है। इसके अतिरिक्त जब भी हमें किसी विशेष तत्त्व की भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था दिखे, तो हमें समझ लेना चाहिए कि यह केवल औसत ऑक्सीकरण अवस्था है। वास्तव में इस स्पीशीज़ विशेष में एक से अधिक पूर्णांक ऑक्सीकरण अवस्थाएँ हैं (जो केवल संरचना द्वारा दर्शाई जा सकती है)। Fe_3O_4, Mn_3O_4, Pb_3O_4 कुछ अन्य ऐसे यौगिक हैं, जो मिश्र ऑक्साइड हैं, जिनमें प्रत्येक धातु की भिन्नात्मक ऑक्सीकरण होती हैं। O_2^+ एवं O_2^- में भी भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था पाई जाती है। यह क्रमशः +½ तथा –½ है।

© NCERT not to be republished

8.3.2 अपचयोपचय अभिक्रियाओं का संतुलन

अपचयोपचय अभिक्रियाओं के संतुलन के लिए दो विधिओं का प्रयोग होता है। इनमें से एक विधि अपचायक की ऑक्सीकरण-संख्या में परिवर्तन पर आधारित है तथा दूसरी विधि में अपचयोपचय अभिक्रिया को दो भागों में विभक्त किया जाता है–एक में ऑक्सीकरण तथा दूसरे में अपचयन। दोनों ही विधिओं का प्रचलन है तथा व्यक्ति-विशेष अपनी इच्छानुसार इनका प्रयोग करता है।

(क) ऑक्सीकरण-संख्या विधि

अन्य अभिक्रियाओं की भाँति ऑक्सीकरण-अपचयन अभिक्रियाओं के लिए भी क्रिया में भाग लेने वाले पदार्थों तथा बनने वाले उत्पादों के सूत्र ज्ञात होने चाहिए। इन पदों द्वारा ऑक्सीकरण-संख्या विधि को हम प्रदर्शित करते हैं–

पद 1 : सभी अभिकारकों तथा उत्पादों के सही सूत्र लिखिए।

पद 2 : अभिक्रिया के सभी तत्त्वों के परमाणुओं को लिखकर उन परमाणुओं को पहचानिए, जिनकी ऑक्सीकरण-संख्या में परिवर्तन हो रहा है।

पद 3 : प्रत्येक परमाणु तथा पूरे अणु/आयन की ऑक्सीकरण-संख्या में वृद्धि या ह्रास की गणना कीजिए। यदि इनमें समानता न हो, तो उपयुक्त संख्या से गुणा कीजिए, ताकि ये समान हो जाएँ (यदि आपको लगे कि दो पदार्थ अपचयित हो रहे हैं तथा दूसरा कोई ऑक्सीकृत नहीं हो रहा है या विलोमत: हो रहा है, तो समझिए कि कुछ न कुछ गड़बड़ है। या तो अभिकारकों तथा उत्पादों के सूत्र में त्रुटि है या ऑक्सीकरण-संख्याएँ ठीक प्रकार से निर्धारित नहीं की गई हैं।

पद 4 : यह भी निश्चित कर लें कि यदि अभिक्रिया जलीय माध्यम में हो रही है, तो H^+ या OH^- आयन उपयुक्त स्थान पर जोड़िए, ताकि अभिकारकों तथा उत्पादों का कुल आवेश बराबर हो। यदि अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में संपन्न होती है, तो H^+ आयन का उपयोग कीजिए। यदि क्षारीय माध्यम हो, तो OH^- आयन का उपयोग कीजिए।

पद 5 : अभिकारकों या उत्पादों में जल-अणु जोड़कर, व्यंजक से दोनों ओर हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या एक समान बनाइए। अब ऑक्सीजन के परमाणुओं की संख्या की भी जाँच कीजिए। यदि अभिकारकों तथा उत्पादों में (दोनों ओर) ऑक्सीजन परमाणुओं की संख्या एक समान है, तो समीकरण संतुलित अपचयोपचय अभिक्रिया दर्शाता है।

आइए, हम कुछ उदाहरणों की सहायता से इन पदों को समझाएँ–

उदाहरण 8.8

पोटैशियम डाइक्रोमेट (VI), $K_2Cr_2O_7$ की सोडियम सल्फाइट, Na_2SO_3 से अम्लीय माध्यम में क्रोमियम (III) आयन तथा सल्फेट आयन देने वाली नेट आयनिक अभिक्रिया लिखिए।

हल

पद 1 : अभिक्रिया का ढाँचा इस प्रकार है–

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightarrow Cr^{3+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

पद 2 : Cr एवं S की ऑक्सीकरण-संख्या लिखिए–

$$\overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-}(aq) + \overset{+4}{S}O_3^{2-}(aq) \rightarrow \overset{3+}{Cr}(aq) + \overset{+6}{S}O_4^{2-}(aq)$$

यह इस बात का सूचक है कि डाइक्रोमेट आयन ऑक्सीकारक तथा सल्फाइट आयन अपचायक है।

पद 3 : ऑक्सीकरण-संख्याओं की वृद्धि और ह्रास की गणना कीजिए तथा इन्हें एक समान बनाइए–

पद 2 से हम देख सकते हैं कि क्रोमियम और सल्फर की ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन हुआ है। क्रोमियम की आक्सीकरण संख्या +6 से +3 में परिवर्तित होती है। अभिक्रिया में दाईं ओर क्रोमियम की ऑक्सीकरण संख्या में +3 की कमी आई है। सल्फर की आक्सीकरण संख्या +4 से +6 में परिवर्तित हो जाती है। दाईं ओर सल्फर की ऑक्सीकरण संख्या में +2 की वृद्धि हुई है। वृद्धि और ह्रास को एक समान बनाने के लिए दाईं ओर क्रोमियम आयन के सम्मुख संख्या 2 लिखिए और सल्फेट आयन के सम्मुख संख्या 3 लिखिए। अब समीकरण के दोनों ओर परमाणुओं की संख्या संतुलित कीजिए। इस प्रकार हम प्राप्त करते हैं –

$$\overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-}(aq) + 3\overset{+4}{S}O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2\overset{+3}{Cr}{}^{3+}(aq) + 3\overset{+6}{S}O_4^{2-}(aq)$$

पद 4 : क्योंकि यह अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में संपन्न हो रही है तथा दोनों ओर के आयनों का आवेश एक समान नहीं है। इसलिए बाईं ओर $8H^+$ जोड़िए, जिससे आयनिक आवेश एक समान हो जाए।

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3SO_3^{2-}(aq) + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3SO_4^{2-}(aq)$$

पद 5 : अंत में हाइड्रोजन अणुओं की गणना कीजिए। संतुलित अपचयोपचय अभिक्रिया प्राप्त करने के लिए

© NCERT not to be republished

दाईं ओर उपयुक्त संख्या में जल के अणुओं (यानी $4H_2O$) को जोड़िए–

$$Cr_2O_7^{2-}\ (aq) + 3SO_3^{2-}\ (aq) + 8H^+\ (aq) \rightarrow 2Cr^{3+}\ (aq) + 3SO_4^{2-}\ (aq) + 4H_2O\ (l)$$

उदाहरण 8.9

क्षारीय माध्यम में परमैंगनेट आयन ब्रोमाइड आयन से संतुलित आयनिक अभिक्रिया समीकरण लिखिए।

हल

पद 1 : समीकरण का ढाँचा इस प्रकार से है–

$$MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) \rightarrow MnO_2(s) + BrO_3^-\ (aq)$$

पद 2 : Mn व Br की ऑक्सीकरण-संख्या लिखिए।

$$\overset{+7}{MnO_4^-}(aq) + \overset{-1}{Br^-}(aq) \rightarrow \overset{+4}{MnO_2}\ (s) + \overset{+5}{BrO_3^-}\ (aq)$$

यह इस बात का सूचक है कि परमैंगनेट आयन ऑक्सीकारक है तथा ब्रोमाइड आयन अपचायक है।

पद 3 : ऑक्सीकरण-संख्या में वृद्धि और ह्रास की गणना कीजिए तथा वृद्धि और ह्रास को एक समान बनाइए।

$$2\overset{+7}{MnO_4^-}(aq) + \overset{-1}{Br^-}(aq) \rightarrow 2\overset{+4}{MnO_2}(s) + \overset{+5}{BrO_3^-}(aq)$$

पद 4 : क्योंकि अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में संपन्न हो रही है तथा आयनिक आवेश एक समान नहीं है, इसलिए आयनिक आवेश एक समान बनाने के लिए दाईं ओर $2OH^-$ आयन जोड़िए–

$$2MnO_4^-\ (aq) + Br^-\ (aq) \rightarrow 2MnO_2(s) + BrO_3^-(aq) + 2OH^-(aq)$$

पद 5 : अंत में हाइड्रोजन परमाणुओं की गणना कीजिए तथा बाईं ओर उपयुक्त संख्या में जल-अणुओं (यानी एक H_2O अणु) को जोड़िए, जिससे संतुलित अपचयोपचय अभिक्रिया प्राप्त हो जाए–

$$2MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2MnO_2(s) + BrO_3^-\ (aq) + 2OH^-\ (aq)$$

(ख) अर्द्ध-अभिक्रिया विधि

इस विधि द्वारा दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं को अलग-अलग संतुलित करते हैं तथा बाद में दोनों को जोड़कर संतुलित अभिक्रिया प्राप्त करते हैं।

मान लीजिए कि हमें Fe^{2+} आयन से Fe^{3+} आयन में डाइक्रोमेट आयन $(Cr_2O_7)^{2-}$ द्वारा अम्लीय माध्यम में ऑक्सीकरण अभिक्रिया संपन्न करनी है, जिसमें $Cr_2O_7^{2-}$ आयनों का Cr^{3+} आयन में अपचयन होता है। इसके लिए हम निम्नलिखित कदम उठाते हैं–

पद 1 : असंतुलित समीकरण को आयनिक रूप में लिखिए–

$$Fe^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}\ (aq) \rightarrow Fe^{3+}\ (aq) + Cr^{3+}(aq) \qquad (8.50)$$

पद 2 : इस समीकरण को दो अर्द्ध-अभिक्रियाओं में विभक्त कीजिए–

ऑक्सीकरण अर्द्ध : $Fe^{2+}\ (aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq)$ (8.51)

अपचयन अर्द्ध : $\overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-}(aq) \rightarrow \overset{+3}{Cr}(aq)$ (8.52)

पद 3 : प्रत्येक अर्द्ध-अभिक्रिया के O तथा H में अतिरिक्त सभी परमाणुओं को संतुलित कीजिए। अर्द्ध-अभिक्रिया में अतिरिक्त परमाणुओं को संतुलित करने के लिए Cr^{3+} को 2 से गुणा करते हैं। ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया Fe परमाणु के लिए पहले ही संतुलित है–

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) \rightarrow 2\ Cr^{3+}(aq) \qquad (8.53)$$

पद 4 : अम्लीय माध्यम में संपन्न होनेवाली अर्द्ध-अभिक्रिया में O परमाणु के संतुलन के लिए H_2O तथा H परमाणु के संतुलन के लिए H^+ जोड़िए। इस प्रकार हमें निम्नलिखित अभिक्रिया मिलती है–

$$Cr_2O_7^{2-}\ (aq) + 14H^+\ (aq) \rightarrow 2\ Cr^{3+}(aq) + 7H_2O\ (l) \qquad (8.54)$$

पद 5 : अर्द्ध-अभिक्रियाओं में आवेशों के संतुलन के लिए इलेक्ट्रॉन जोड़िए। दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनों की संख्या एक जैसी रखने के लिए आवश्यकतानुसार किसी एक को या दोनों को उपयुक्त संख्या से गुणा कीजिए। आवेश को संतुलित करते हुए ऑक्सीकरण को दोबारा इस प्रकार लिखते हैं–

$$Fe^{2+}\ (aq) \rightarrow Fe^{3+}\ (aq) + e^- \qquad (8.55)$$

अब अपचयन अर्द्ध-अभिक्रिया की बाईं ओर 12 धन आवेश हैं, 6 इलेक्ट्रॉन जोड़ देते हैं–

$$Cr_2O_7^{2-}\ (aq) + 14H^+\ (aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O\ (l) \qquad (8.56)$$

दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान बनाने के लिए ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया को 6 से गुणा करके इस प्रकार लिखते हैं–

$$6Fe^{2+}\ (aq) \rightarrow 6Fe^{3+}\ (aq) + 6e^- \qquad (8.57)$$

पद 6 : दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं को जोड़ने पर हम पूर्ण अभिक्रिया प्राप्त करते हैं तथा दोनों ओर के इलेक्ट्रॉन निरस्त कर देते हैं।

$6Fe^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) \rightarrow 6Fe^{3+}(aq) + 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$ (8.58)

पद 7 : सत्यापित कीजिए कि समीकरण के दोनों ओर परमाणुओं की संख्या तथा आवेश समान हैं। यह अंतिम परीक्षण दर्शाता है कि समीकरण में परमाणुओं की संख्या तथा आवेश का पूरी तरह संतुलन है।

क्षारीय माध्यम में अभिक्रिया को पहले तो उसी प्रकार संतुलित कीजिए, जैसे अम्लीय माध्यम में करते हैं। बाद में समीकरण के दोनों ओर H^+ आयन की संख्या के बराबर OH^- जोड़ दीजिए। जहाँ H^+ तथा OH^- समीकरण एक ओर साथ हों, वहाँ दोनों को जोड़कर H_2O लिख दीजिए।

उदाहरण 8.10

परमैंगनेट (VII) आयन क्षारीय माध्यम में आयोडाइड आयन, I^- आण्विक आयोडीन I_2 तथा मैंगनीज (IV) ऑक्साइड (MnO_2) में ऑक्सीकृत करता है। इस अपचयोपचय अभिक्रिया को दर्शाने वाली संतुलित आयनिक अभिक्रिया लिखिए।

हल

पद 1 : पहले हम ढाँचा समीकरण लिखते हैं–

$MnO_4^-(aq) + I^-(aq) \rightarrow MnO_2(s) + I_2(s)$

पद 2 : दो अर्द्ध-अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं–

ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया $\overset{-1}{I^-}(aq) \rightarrow \overset{0}{I_2}(s)$

अपचयन अर्द्ध-अभिक्रिया $\overset{+7}{MnO_4^-}(aq) \rightarrow \overset{+4}{MnO_2}(s)$

पद 3 : ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया में I परमाणु का संतुलन करने पर हम लिखते हैं-

$2I^-(aq) \rightarrow I_2(s)$

पद 4 : O परमाणु के संतुलन के लिए हम उपचयन अभिक्रिया में दाईं ओर 2 जल-अणु जोड़ते हैं-

$MnO_4^-(aq) \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$

H परमाणु के संतुलन के लिए हम बाईं ओर चार H^+ आयन जोड़ देते हैं।

$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$

क्योंकि अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में होती है, इसलिए $4H^+$ के लिए समीकरण के दोनों ओर हम $4OH^-$ जोड़ देते हैं।

$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 4OH^-(aq) \rightarrow$

$MnO_2(s) + 2H_2O(l) + 4OH^-(aq)$

H^+ आयन तथा OH^- आयन के योग को H_2O से बदलने पर परिणामी समीकरण बन गए–

$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$

पद 5 : इस पद में हम दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं में आवेश का संतुलन दर्शाई गई विधि द्वारा करते हैं।

$2I^-(aq) \rightarrow I_2(s) + 2e^-$

$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$

इलेक्ट्रॉनों की संख्या एक समान बनाने के लिए ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया को 3 से तथा अपचयन अर्द्ध-अभिक्रिया को 2 से गुणा करते हैं।

$6I^-(aq) \rightarrow 3I_2(s) + 6e^-$

$2MnO_4^-(aq) + 4H_2O(l) + 6e^- \rightarrow 2MnO_2(s) + 8OH^-(aq)$

पद 6 : दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं को जोड़कर दोनों ओर के इलेक्ट्रॉनों को निरस्त करने पर यह समीकरण प्राप्त होता है–

$6I^-(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 4H_2O(l) \rightarrow 3I_2(s) + 2MnO_2(s) + 8OH^-(aq)$

पद 7 : अंतिम सत्यापन दर्शाता है कि दोनों ओर के परमाणुओं की संख्या तथा आवेश की दृष्टि से समीकरण संतुलित है।

8.3.3 अपचयोपचय अभिक्रियाओं पर आधारित अनुमापन

अम्लक्षार निकाय में हम ऐसी अनुमापन विधि के संपर्क में आते हैं, जिससे एक विलयन की प्रबलता pH संवेदनशील संसूचक का प्रयोग कर दूसरे विलयन से ज्ञात करते हैं। समान रूप से अपचयोपचयन निकाय में अनुमापन विधि अपनाई जा सकती है, जिसमें अपचयोपचय संवेदनशील संसूचक का प्रयोग कर रिडक्टेंट/ऑक्सीडेंट की प्रबलता ज्ञात की जा सकती है। अपचयोपचय अनुमापन में संसूचक का प्रयोग निम्नलिखित उदाहरण द्वारा निरूपित किया गया है–

(i) यदि कोई अभिकारक (जो स्वयं किसी गहरे रंग का हो, जैसे–परमैंगनेट आयन MnO_4^-) स्वयंसूचक (Self indicator) की भाँति कार्य करता है। जब अपचायक (Fe^{2+} या $C_2O_4^{2-}$) का अंतिम भाग ऑक्सीकृत हो चुका हो, तो दृश्य अंत्यबिंदु प्राप्त होता है। MnO_4^- आयन की सांद्रता

10^{-6} mol dm^{-3} (10^{-6} mol L^{-1}) से कम होने पर भी गुलाबी रंग की प्रथम स्थायी झलक दिखती है। इससे तुल्यबिंदु पर रंग न्यूनता से अतिलंघित हो जाता है, जहाँ अपचायक तथा ऑक्सीकारक अपनी मोल रससमीकरण-मिति के अनुसार समान मात्रा में होते हैं।

(ii) जैसा MnO_4^- के अनुमापन में होता है, यदि वैसा कोई रंग–परिवर्तन स्वतः नहीं होता है, तो ऐसे भी सूचक हैं, जो अपचायक के अंतिम भाग के उपभोगित हो जाने पर स्वयं ऑक्सीकृत होकर नाटकीय ढंग से रंग–परिवर्तन करते हैं। इसका सर्वोत्तम उदाहरण $Cr_2O_7^{2-}$ द्वारा दिया जाता है, जो स्वयं सूचक नहीं है, लेकिन तुल्यबिंदु के बाद यह डाइफेनिल एमीन सूचक को ऑक्सीकृत करके गहरा नीला रंग प्रदान करता है। इस प्रकार यह अंत्यबिंदु का सूचक होता है।

(iii) एक अन्य विधि भी उपलब्ध है, जो रोचक और सामान्य भी है। इसका प्रयोग केवल उन अभिकारकों तक सीमित है, जो I^- आयनों को ऑक्सीकृत कर सकते हैं। उदाहरण के तौर पर–

$$2Cu^{2+}(aq) + 4I^-(aq) \rightarrow Cu_2I_2(s) + I_2(aq) \quad (8.59)$$

इस विधि का आधार आयोडीन का स्टार्च के साथ गहरा नीला रंग देना तथा आयोडीन की थायोसल्फेट आयन से विशेष अभिक्रिया है, जो अपचयोपचय अभिक्रिया भी है।

$$I_2(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) \quad (8.60)$$

यद्यपि I_2 जल में अविलेय है, KI के विलयन में KI_3 के रूप में विलेय है।

अंत्यबिंदु को स्टार्च डालकर पहचाना जाता हैं। शेष स्टाइकियोमिती गणनाएँ ही हैं।

8.3.4 ऑक्सीकरण अंकधारणा की सीमाएँ

उपरोक्त विवेचना से आप यह जान गए हैं कि उपचयोपचय विधियों का विकास समयानुसार होता गया है। विकास का यह क्रम अभी जारी है। वास्तव में कुछ समय पहले तक ऑक्सीकरण पद्धति को अभिक्रिया में संलग्न परमाणु (एक या अधिक) के चारों ओर इलेक्ट्रॉन घनत्व में ह्रास के रूप में तथा अपचयन पद्धति को इलेक्ट्रॉन घनत्व-वृद्धि के रूप में देखा जाता था।

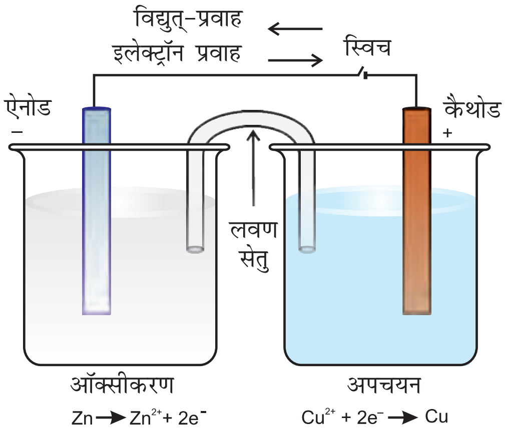
8.4 अपचयोपचन अभिक्रियाएँ तथा इलेक्ट्रोड प्रक्रम

यदि ज़िंक की छड़ को कॉपर सल्फेट के विलयन में डुबोएँ, तो अभिक्रिया (8.15) के अनुसार संगत प्रयोग दिखाई देता है। इस अपचयोपचय अभिक्रिया के दौरान ज़िंक से कॉपर पर इलेक्ट्रॉन के प्रत्यक्ष स्थानांतरण द्वारा ज़िंक का ऑक्सीकरण ज़िंक आयन के रूप में होता है तथा कॉपर आयनों का अपचयन कॉपर धातु के रूप में होता है। इस अभिक्रिया में ऊष्मा का उत्सर्जन होता है। अभिक्रिया की ऊष्मा विद्युत् ऊर्जा में परिवर्तित हो जाती है। इसके लिए कॉपर सल्फेट विलयन से ज़िंक धातु का पृथक्करण करना आवश्यक हो जाता है। हम कॉपर सल्फेट घोल को एक बीकर में रखते हैं, कॉपर की छड़ या पत्ती को इसमें डाल देते हैं। एक दूसरे बीकर में ज़िंक सल्फेट घोल डालते हैं तथा ज़िंक की छड़ या पत्ती इसमें डालते हैं। किसी भी बीकर में कोई भी अभिक्रिया नहीं होती तथा दोनों बीकरों में धातु और उसके लवण के घोल के अंतरापृष्ठ पर एक ही रसायन के अपचयित और ऑक्सीकृत रूप एक साथ उपस्थित होते हैं। ये अपचयन तथा ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रियाओं में उपस्थित स्पीशीज़ को दर्शाते हैं। ऑक्सीकरण तथा अपचयन अभिक्रियाओं में भाग ले रहे पदार्थों के ऑक्सीकृत तथा अपचयित स्वरूपों की एक साथ उपस्थिति से रेडॉक्स युग्म को परिभाषित करते हैं।

इस ऑक्सीकृत स्वरूप को अपचयित स्वरूप से एक सीधी रेखा या तिरछी रेखा द्वारा पृथक् करना दर्शाया गया है, जो अंतरापृष्ठ (जैसे–ठोस/घोल) को दर्शाती है। उदाहरण के लिए, इस प्रयोग में दो रेडॉक्स युग्मों को Zn^{2+}/Zn तथा Cu^{2+}/Cu द्वारा दर्शाया गया है। दोनों में ऑक्सीकृत स्वरूप को अपचयित स्वरूप से पहले लिखा जाता है। अब हम कॉपर सल्फेट घोल वाले बीकर को ज़िंक सल्फेट घोल वाले बीकर के पास रखते हैं (चित्र 8.3)। दोनों बीकरों के घोलों को लवण-सेतु द्वारा जोड़ते हैं (लवण-सेतु U आकृति की एक नली है, जिसमें पोटैशियम क्लोराइड या अमोनियम नाइट्रेट के घोल को सामान्यतया 'ऐगर-ऐगर' के साथ उबालकर U नली में भरकर तथा ठंडा करके जेली बना देते हैं)। इन दोनों विलयनों को बिना एक-दूसरे से मिलाए हुए वैद्युत् संपर्क प्रदान किया जाता है। ज़िंक तथा कॉपर की छड़ों को ऐमीटर तथा स्विच के प्रावधान द्वारा धातु के तार से जोड़ा जाता है। चित्र 8.3, पृष्ठ 276 में दर्शाई गई व्यवस्था को 'डेनियल सेल' कहते हैं। जब स्विच 'ऑफ' (बंद) स्थिति में होता है, तो किसी बीकर में कोई भी अभिक्रिया नहीं होती और धातु के तार से विद्युत्-धारा प्रवाहित नहीं होती है। स्विच को ऑन करते ही हम पाते हैं कि–

1. Zn से Cu^{2+} तक इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण प्रत्यक्ष रूप से न होकर दोनों छड़ों को जोड़ने वाले धात्विक तार के द्वारा होता है, जो तीर द्वारा विद्युत्-धारा में प्रवाह के रूप में दर्शाया गया है।

© NCERT not to be republished



चित्र 8.3 *डेनियल सेल की आयोजना। ऐनोड पर Zn के ऑक्सीकरण द्वारा उत्पन्न इलेक्ट्रॉन बाहरी परिपथ से कैथोड तक पहुँचते हैं। सेल के अंदर का परिपथ लवण-सेतु के माध्यम से आयनों के विस्थापन द्वारा पूरा होता है। ध्यान दीजिए कि विद्युत्-प्रवाह की दिशा इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह की दिशा के विपरीत है।*

2. एक बीकर में रखे घोल से दूसरे बीकर के घोल की ओर लवण-सेतु के माध्यम से आयनों के अभिगमन द्वारा विद्युत् प्रवाहित होती है। हम जानते हैं कि कॉपर और ज़िंक की छड़ों, जिन्हें 'इलेक्ट्रोड' कहते हैं, में विभव का अंतर होने पर ही विद्युत्-धारा का प्रवाह संभव है।

तालिका 8.1 298 K पर मानक इलेक्ट्रोड विभव-आयन

आयन जलीय स्पीशीज़ के रूप में तथा जल द्रव के रूप में उपस्थित हैं: गैस तथा ठोस को g तथा s द्वारा दर्शाया गया है।

(बाएँ तीर: ऑक्सीकारक के बढ़ते सामर्थ्य ↑; दाएँ तीर: अपचायक के बढ़ते सामर्थ्य ↓)

अभिक्रिया (ऑक्सीकृत स्वरूप $+ne^-$	$\rightarrow$ अपचयित स्वरूप)	$E^\ominus$ / V
$F_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-$	2.87
$Co^{3+} + e^-$	$\rightarrow Co^{2+}$	1.81
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.78
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Au^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Au(s)$	1.40
$Cl_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-$	1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$\rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.23
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$Br_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$	1.09
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	$\rightarrow NO(g) + 2H_2O$	0.97
$2Hg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Hg_2^{2+}$	0.92
$Ag^+ + e^-$	$\rightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+} + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}$	0.77
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2O_2$	0.68
$I_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-$	0.54
$Cu^+ + e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0.52
$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0.34
$AgCl(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Cl^-$	0.22
$AgBr(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Br^-$	0.10
$2H^+ + 2e^-$	**$\rightarrow H_2(g)$**	**0.00**
$Pb^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s)$	–0.13
$Sn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn(s)$	–0.14
$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ni(s)$	–0.25
$Fe^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	–0.44
$Cr^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Cr(s)$	–0.74
$Zn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Zn(s)$	–0.76
$2H_2O + 2e^-$	$\rightarrow H_2(g) + 2OH^-$	–0.83
$Al^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Al(s)$	–1.66
$Mg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Mg(s)$	–2.36
$Na^+ + e^-$	$\rightarrow Na(s)$	–2.71
$Ca^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ca(s)$	–2.87
$K^+ + e^-$	$\rightarrow K(s)$	–2.93
$Li^+ + e^-$	$\rightarrow Li(s)$	–3.05

1. ऋणात्मक $E^\ominus$ का अर्थ यह है कि रेडॉक्स युग्म H^+/H_2 की तुलना में प्रबल अपचायक है।
2. धनात्मक $E^\ominus$ का अर्थ यह है कि रेडॉक्स युग्म H^+/H_2 की तुलना में दुर्बल अपचायक है।

© NCERT not to be republished

प्रत्येक इलेक्ट्रोड के विभव को 'इलेक्ट्रोड विभव' कहते हैं। यदि इलेक्ट्रोड अभिक्रिया में भाग लेने वाले सभी स्पीशीज़ की इकाई सांद्रता हो (यदि इलेक्ट्रोड अभिक्रिया में कोई गैस निकलती है, तो उसे एक वायुमंडलीय दाब पर होना चाहिए) तथा अभिक्रिया 298K पर होती हो, तो प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर विभव को **मानक इलेक्ट्रोड विभव** कहते हैं। मान्यता के अनुसार, हाइड्रोजन का मानक इलेक्ट्रोड विभव 0.00 वोल्ट होता है। प्रत्येक इलेक्ट्रोड अभिक्रिया के लिए इलेक्ट्रोड विभव का मान सक्रिय स्पीशीज़ की ऑक्सीकृत/अपचयित अवस्था की आपेक्षिक प्रवृत्ति का माप है। E° के ऋणात्मक होने का अर्थ है कि रेडॉक्स युग्म H^+/H_2 की तुलना में अधिक शक्तिशाली अपचायक है। धनात्मक E° का अर्थ यह है कि H^+/H_2 की तुलना में एक दुर्बल अपचायक है। मानक इलेक्ट्रोड विभव बहुत महत्त्वपूर्ण है। इनसे हमें बहुत सी दूसरी उपयोगी जानकारियाँ भी मिलती हैं। कुछ चुनी हुई इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं (अपचयन अभिक्रिया) के मानक इलेक्ट्रोड विभव के मान तालिका 8.1 में दिए गए हैं। इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं तथा सेलों के बारे में और अधिक विस्तार से आप अगली कक्षा में पढ़ेंगे।

सारांश

अभिक्रियाओं का एक महत्त्वपूर्ण वर्ग अपचयोपचय अभिक्रिया है, जिसमें **ऑक्सीकरण** तथा **अपचयन** साथ-साथ होते हैं। इस पाठ में तीन प्रकार की संकल्पनाएँ विस्तार से दी गई हैं—चिरप्रतिष्ठित (Classical), इलेक्ट्रॉनिक तथा ऑक्सीकरण-संख्या। इन संकल्पनाओं के आधार पर ऑक्सीकरण, अपचयन, ऑक्सीकारक **(ऑक्सीडेंट)** तथा अपचायक (रिडक्टेंट) को समझाया गया है। संगत नियमों के अंतर्गत ऑक्सीकरण-संख्या का निर्धारण किया गया है। ये दोनों **ऑक्सीकरण-संख्या** तथा **आयन इलेक्ट्रॉन विधियाँ** अपचयोपचय अभिक्रियाओं के समीकरण लिखने में उपयोगी हैं। अपचयोपचय अभिक्रियाओं को चार वर्गों में विभाजित किया गया है—योग, अपघटन, विस्थापन तथा असमानुपातन। **रिडॉक्स युग्म** तथा **इलेक्ट्रॉड प्रक्रम** की अवधारणा को प्रस्तुत किया गया है। रेडॉक्स अभिक्रियाओं का इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं तथा सेलों के अध्ययन में व्यापक अनुप्रयोग होता है।

अभ्यास

8.1 निम्नलिखित स्पीशीज़ में प्रत्येक रेखांकित तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या का निर्धारण कीजिए—

(क) $NaH_2\underline{P}O_4$ (ख) $NaH\underline{S}O_4$ (ग) $H_4\underline{P}_2O_7$ (घ) $K_2\underline{Mn}O_4$

(ङ) $Ca\underline{O}_2$ (च) $Na\underline{B}H_4$ (छ) $H_2\underline{S}_2O_7$ (ज) $KAl(\underline{S}O_4)_2.12\,H_2O$

8.2 निम्नलिखित यौगिकों के रेखांकित तत्त्वों की ऑक्सीकरण-संख्या क्या है तथा इन परिणामों को आप कैसे प्राप्त करते हैं?

(क) $K\underline{I}_3$ (ख) $H_2\underline{S}_4O_6$ (ग) $\underline{Fe}_3O_4$ (घ) $\underline{C}H_3\underline{C}H_2OH$ (ङ) $\underline{C}H_3\underline{C}OOH$

8.3 निम्नलिखित अभिक्रियाओं का अपचयोपचय अभिक्रियाओं के रूप में औचित्य स्थापित करने का प्रयास करें—

(क) $CuO(s) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + H_2O(g)$

(ख) $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$

(ग) $4BCl_3(g) + 3LiAlH_4(s) \rightarrow 2B_2H_6(g) + 3LiCl(s) + 3\,AlCl_3\,(s)$

(घ) $2K(s) + F_2(g) \rightarrow 2K^+F^-\,(s)$

(ङ) $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

8.4 फ्लुओरीन बर्फ से अभिक्रिया करके यह परिवर्तन लाती है—

$H_2O(s) + F_2(g) \rightarrow HF(g) + HOF(g)$

इस अभिक्रिया का अपचयोपचय औचित्य स्थापित कीजिए।

8.5 H_2SO_5, Cr_2O^{2-} तथा NO_3^- में सल्फर, क्रोमियम तथा नाइट्रोजन की ऑक्सीकरण-संख्या की गणना कीजिए। साथ ही इन यौगिकों की संरचना बताइए तथा इसमें हेत्वाभास (Fallacy) का स्पष्टीकरण दीजिए।

© NCERT not to be republished

8.6 निम्नलिखित यौगिकों के सूत्र लिखिए–

(क) मरक्यूरी (II) क्लोराइड (ख) निकल (II) सल्फेट

(ग) टिन (IV) ऑक्साइड (घ) थेलियम (I) सल्फेट

(ङ) आयरन (III) सल्फेट (च) क्रोमियम (III) ऑक्साइड

8.7 उन पदार्थों की सूची तैयार कीजिए, जिनमें कार्बन – 4 से +4 तक की तथा नाइट्रोजन –3 से +5 तक की ऑक्सीकरण अवस्था होती है।

8.8 अपनी अभिक्रियाओं में सल्फर डाइऑक्साइड तथा हाइड्रोजन परॉक्साइड ऑक्सीकारक तथा अपचायक—दोनों ही रूपों में क्रिया करते हैं, जबकि ओज़ोन तथा नाइट्रिक अम्ल केवल ऑक्सीकारक के रूप में ही। क्यों?

8.9 इन अभिक्रियाओं को देखिए—

(क) $6\ CO_2(g) + 6H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6O_2(g)$

(ख) $O_3(g) + H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + 2O_2(g)$

बताइए कि इन्हें निम्नलिखित ढंग से लिखना ज्यादा उचित क्यों है?

(क) $6CO_2(g) + 12H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6H_2O(l) + 6O_2(g)$

(ख) $O_3(g) + H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + O_2(g) + O_2(g)$

उपरोक्त अपचयोपचय अभिक्रियाओं (क) तथा (ख) के अन्वेषण की विधि सुझाइए।

8.10 AgF_2 एक अस्थिर यौगिक है। यदि यह बन जाए, तो यह यौगिक एक अति शक्तिशाली ऑक्सीकारक की भाँति कार्य करता है। क्यों?

8.11 ''जब भी एक ऑक्सीकारक तथा अपचायक के बीच अभिक्रिया संपन्न की जाती है, तब अपचायक के आधिक्य में निम्नतर ऑक्सीकरण अवस्था का यौगिक तथा ऑक्सीकारक के आधिक्य में उच्चतर ऑक्सीकरण अवस्था का यौगिक बनता है।'' इस वक्तव्य का औचित्य तीन उदाहरण देकर दीजिए।

8.12 इन प्रेक्षणों की अनुकूलता को कैसे समझाएँगे?

(क) यद्यपि क्षारीय पोटैशियम परमैंगनेट तथा अम्लीय पोटैशियम परमैंगनेट–दोनों ही ऑक्सीकारक हैं। फिर भी टॉलुइन से बेंजोइक अम्ल बनाने के लिए हम एल्कोहॉलक पोटैशियम परमैंगनेट का प्रयोग ऑक्सीकारक के रूप में क्यों करते हैं? इस अभिक्रिया के लिए संतुलित अपचयोपचय समीकरण दीजिए।

(ख) क्लोराइडयुक्त अकार्बनिक यौगिक में सांद्र सल्फ्युरिक अम्ल डालने पर हमें तीक्ष्ण गंध वाली HCl गैस प्राप्त होती है, परंतु यदि मिश्रण में ब्रोमाइड उपस्थित हो, तो हमें ब्रोमीन की लाल वाष्प प्राप्त होती है, क्यों?

8.13 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में ऑक्सीकृत, अपचयित, ऑक्सीकारक तथा अपचायक पदार्थ पहचानिए–

(क) $2AgBr(s) + C_6H_6O_2(aq) \rightarrow 2Ag(s) + 2HBr(aq) + C_6H_4O_2(aq)$

(ख) $HCHO(l) + 2[Ag(NH_3)_2]^+(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow 2Ag(s) + HCOO^-(aq) + 4NH_3(aq) + 2H_2O(l)$

(ग) $HCHO(l) + 2\ Cu^{2+}(aq) + 5\ OH^-(aq) \rightarrow Cu_2O(s) + HCOO^-(aq) + 3H_2O(l)$

(घ) $N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) \rightarrow N_2(g) + 4H_2O(l)$

(ङ) $Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

8.14 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में एक ही अपचायक थायोसल्फेट, आयोडीन तथा ब्रोमीन से अलग-अलग प्रकार से अभिक्रिया क्यों करता है?

$2\ S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(s) \rightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2I^-(aq)$

$S_2O_3^{2-}(aq) + 2Br_2(l) + 5\ H_2O(l) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + 4Br^-(aq) + 10H^+(aq)$

8.15 अभिक्रिया देते हुए सिद्ध कीजिए कि हैलोजनों में फ्लुओरीन श्रेष्ठ ऑक्सीकारक तथा हाइड्रोहैलिक यौगिकों में हाइड्रोआयोडिक अम्ल श्रेष्ठ अपचायक है।

8.16 निम्नलिखित अभिक्रिया क्यों होती है—

$XeO_6^{4-}(aq) + 2F^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow XeO_3(g) + F_2(g) + 3H_2O(l)$

यौगिक Na_4XeO_6 (जिसका एक भाग XeO_6^{4-} है) के बारे में आप इस अभिक्रिया में क्या निष्कर्ष निकाल सकते हैं?

8.17 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में

(क) $H_3PO_2(aq) + 4\,AgNO_3(aq) + 2\,H_2O(l) \rightarrow H_3PO_4(aq) + 4Ag(s) + 4HNO_3(aq)$

(ख) $H_3PO_2(aq) + 2CuSO_4(aq) + 2\,H_2O(l) \rightarrow H_3PO_4(aq) + 2Cu(s) + H_2SO_4(aq)$

(ग) $C_6H_5CHO(l) + 2[Ag(NH_3)_2]^+(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow C_6H_5COO^-(aq) + 2Ag(s) + 4NH_3(aq) + 2\,H_2O(l)$

(घ) $C_6H_5CHO(l) + 2Cu^{2+}(aq) + 5OH^-(aq) \rightarrow$ कोई परिवर्तन नहीं।

इन अभिक्रियाओं से Ag^+ तथा Cu^{2+} के व्यवहार के विषय में निष्कर्ष निकालिए।

8.18 आयन इलेक्ट्रॉन विधि द्वारा निम्नलिखित रेडॉक्स अभिक्रियाओं को संतुलित कीजिए —

(क) $MnO_4^-(aq) + I^-(aq) \rightarrow MnO_2(s) + I_2(s)$ (क्षारीय माध्यम)

(ख) $MnO_4^-(aq) + SO_2(g) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + HSO_4^-(aq)$ (अम्लीय माध्यम)

(ग) $H_2O_2(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + H_2O(l)$ (अम्लीय माध्यम)

(घ) $Cr_2O_7^{2-} + SO_2(g) \rightarrow Cr^{3+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ (अम्लीय माध्यम)

8.19 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के समीकरणों को आयन इलेक्ट्रॉन तथा ऑक्सीकरण-संख्या विधि (क्षारीय माध्यम में) द्वारा संतुलित कीजिए तथा इनमें ऑक्सीकरण और अपचायकों की पहचान कीजिए—

(क) $P_4(s) + OH^-(aq) \rightarrow PH_3(g) + HPO_2^-(aq)$

(ख) $N_2H_4(l) + ClO_3^-(aq) \rightarrow NO(g) + Cl^-(g)$

(ग) $Cl_2O_7(g) + H_2O_2(aq) \rightarrow ClO_2^-(aq) + O_2(g) + H^+$

8.20 निम्नलिखित अभिक्रिया से आप कौन सी सूचनाएँ प्राप्त कर सकते हैं—

$(CN)_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow CN^-(aq) + CNO^-(aq) + H_2O(l)$

8.21 Mn^{3+} आयन विलयन में अस्थायी होता है तथा असमानुपातन द्वारा Mn^{2+}, MnO_2 और H^+ आयन देता है। इस अभिक्रिया के लिए संतुलित आयनिक समीकरण लिखिए—

8.22 Cs, Ne, I, तथा F में ऐसे तत्त्व की पहचान कीजिए, जो

(क) केवल ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

(ख) केवल धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

(ग) ऋणात्मक तथा धनात्मक दोनों ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

(घ) न ऋणात्मक और न ही धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

8.23 जल के शुद्धिकरण में क्लोरीन को प्रयोग में लाया जाता है। क्लोरीन की अधिकता हानिकारक होती है। सल्फरडाइऑक्साइड से अभिक्रिया करके इस अधिकता को दूर किया जाता है। जल में होने वाले इस अपचयोपचय परिवर्तन के लिए संतुलित समीकरण लिखिए।

8.24 इस पुस्तक में दी गई आवर्त सारणी की सहायता से निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दीजिए—

(क) संभावित अधातुओं के नाम बताइए, जो असमानुपातन की अभिक्रिया प्रदर्शित कर सकती हों।

(ख) किन्हीं तीन धातुओं के नाम बताइए, जो असमानुपातन अभिक्रिया प्रदर्शित कर सकती हों।

© NCERT not to be republished

8.25 नाइट्रिक अम्ल निर्माण की ओस्टवाल्ड विधि के प्रथम पद में अमोनिया गैस के ऑक्सीजन गैस द्वारा ऑक्सीकरण से नाइट्रिक ऑक्साइड गैस तथा जलवाष्प बनती है। 10.0 ग्राम अमोनिया तथा 20.00 ग्राम ऑक्सीजन द्वारा नाइट्रिक ऑक्साइड की कितनी अधिकतम मात्रा प्राप्त हो सकती है?

8.26 सारणी 8.1 में दिए गए मानक विभवों की सहायता से अनुमान लगाइए कि क्या इन अभिकारकों के बीच अभिक्रिया संभव है?

(क) Fe^{3+} तथा $I^{-}(aq)$

(ख) Ag^{+} तथा $Cu(s)$

(ग) $Fe^{3+}(aq)$ तथा $Br^{-}(aq)$

(घ) $Ag(s)$ तथा $Fe^{3+}(aq)$

(ङ) $Br_2(aq)$ तथा Fe^{2+}

8.27 निम्नलिखित में से प्रत्येक के विद्युत्-अपघटन से प्राप्त उत्पादों के नाम बताइए–

(क) सिल्वर इलेक्ट्रोड के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन

(ख) प्लैटिनम इलेक्ट्रोड के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन

(ग) प्लैटिनम इलेक्ट्रोड के साथ H_2SO_4 का तनु विलयन

(घ) प्लैटिनम इलेक्ट्रोड के साथ $CuCI_2$ का जलीय विलयन

2.28 निम्नलिखित धातुओं को उनके लवणें के विलयन में से विस्थापन की क्षमता के क्रम में लिखिए–

Al, Cu, Fe, Mg तथा Zn

2.29 नीचे दिए गए मानक इलेक्ट्रोड विभवों के आधार पर धातुओं को उनकी बढ़ती अपचायक क्षमता के क्रम में लिखिए–

$K^{+}/K = –2.93V$, $Ag^{+}/Ag = 0.80V$,

$Hg^{2+}/Hg = 0.79V$

$Mg2+/Mg = –2.37V$, $Cr^{3+}/Cr = – 0.74V$

8.30 उस गैल्वेनी सेल को चित्रित कीजिए, जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है–

$Zn(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

अब बताइए कि–

(क) कौन सा इलेक्ट्रोड ऋण आवेशित है?

(ख) सेल में विद्युत्धारा के वाहक कौन हैं?

(ग) प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रियाएँ क्या हैं?

© NCERT not to be republished

एकक 9

11085CH09

हाइड्रोजन
HYDROGEN

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- आवर्त सारणी में हाइड्रोजन की स्थिति की ज्ञात धारणाओं को बता सकेंगे;
- हाइड्रोजन के लघु तथा व्यापारिक स्तर पर बनाने की विधियों का तथा उनके समस्थानिकों का वर्णन कर सकेंगे;
- डाइहाइड्रोजन किस प्रकार विभिन्न तत्वों से संयुक्त होकर आयनिक, आण्विक तथा अरसमीकरणमितीय यौगिकों को बनाती है, इसे समझ सकेंगे;
- इसके गुणों की समझ के आधार पर उपयोगी पदार्थों तथा नयी तकनीकों के उत्पादन का वर्णन कर सकेंगे;
- वातावरणीय जल की गुणवत्ता किस प्रकार विभिन्न विलेय पदार्थों पर निर्भर करती है, यह समझा सकेंगे। साथ ही कठोर और मृदु जल में अंतर कर सकेंगे तथा जल के मृदुकरण को समझ सकेंगे;
- भारी जल और उसके महत्त्व के संबंध में ज्ञान अर्जित कर सकेंगे;
- हाइड्रोजन परॉक्साइड की संरचना समझ सकेंगे तथा इसे बनाने की विधियों और इसके गुणों के आधार पर उपयोगी रसायनों के उत्पादन तथा पर्यावरण की स्वच्छता को समझ सकेंगे;
- इलेक्ट्रॉन-न्यून, इलेक्ट्रॉन-परिशुद्ध, इलेक्ट्रॉन-समृद्ध, हाइड्रोजनीकरण, हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था इत्यादि पदों को समझ सकेंगे तथा इनका उपयोग कर पाएँगे;
- जल की संरचना के आधार पर उसके भौतिक तथा रासायनिक गुणों का वर्णन कर सकेंगे।

"हाइड्रोजन ब्रह्मांड में अतिबहुल तत्व है। पृथ्वी की सतह पर अतिबहुलता के क्रम में यह तीसरे स्थान पर है। यह भविष्य में ऊर्जा के प्रमुख स्रोत के रूप में दृष्टिगोचर होता है।"

प्रकृति में समस्त ज्ञात तत्वों में हाइड्रोजन की परमाणु-संरचना सरलतम है। इसके परमाणु में एक प्रोट्रॉन तथा एक इलेक्टॉन होता है। तात्विक हाइड्रोजन का अस्तित्व द्विपरमाणुक H_2 अणु के रूप में है, जिसे डाइहाइड्रोजन (H_2) कहते हैं। क्या आप यह जानते हैं कि हाइड्रोजन अन्य तत्वों की तुलना में अधिक यौगिक बनाते हैं? हाइड्रोजन का उपयोग ऊर्जा-स्रोत के रूप में करके अत्यधिक स्तर तक सार्वभौमिक ऊर्जा की पूर्ति की जा सकती है। इस एकक में आप हाइड्रोजन के औद्योगिक महत्त्व के बारे में अध्ययन कर सकेंगे।

9.1 आवर्त सारणी में हाइड्रोजन का स्थान

हाइड्रोजन आवर्त सारणी का प्रथम तत्व है, यद्यपि आवर्त सारणी में हाइड्रोजन का उचित स्थान विवेचना का विषय रहा है। जैसा आप जानते हैं, आवर्त सारणी में तत्व इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर व्यवस्थित रहते हैं।

हाइड्रोजन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^1$ है। एक तरफ इसका बाह्यतम इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्षार धातुओं (ns^1) के समान होता है, जो आवर्त सारणी के प्रथम वर्ग से संबंधित है, जबकि दूसरी तरफ हैलोजनों की भाँति ($ns^2 np^5$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के साथ आवर्त सारणी के सत्रहवें वर्ग से संबंधित है) जो संगत उत्कृष्ट गैस विन्यास से एक इलेक्ट्रॉन कम है। इस प्रकार हाइड्रोजन क्षार धातुओं से समानता दर्शाता है, जो एक इलेक्ट्रॉन त्यागकर एकधनीय आयन बनाते हैं। साथ ही यह हैलोजन की भाँति एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर एकऋणीय आयन बनाता है। क्षार धातुओं के समान हाइड्रोजन, ऑक्साइड, हैलाइड एवं सल्फाइड बनाता है, यद्यपि सामान्य परिस्थितियों में इसकी क्षार धातुओं के विपरीत उच्च आयनन एन्थैल्पी होती है एवं धात्विक अभिलक्षण नहीं दर्शाता है। यथार्थ में आयनन ऊर्जा के पदों में हाइड्रोजन हैलोजन से अधिक समानता दर्शाता है। Li की $\Delta_i H$ 520 kJ mol^{-1}, F की 1680 kJ mol^{-1} एवं H की 1312 kJ mol^{-1}।

© NCERT not to be republished

यह हैलोजेन के समान द्विपरमाणवीय अणु तथा विभिन्न तत्वों से संयुक्त होकर हाइड्राइड एवं बहुत से सहसंयोजी यौगिक बनाता है। क्रियाशीलता के आधार पर यह हैलोजनों की तुलना में कम सक्रिय है।

कुछ सीमा तक क्षार धातुओं एवं हैलोजनों से समानता दर्शाने के बावजूद उनसे असमानताएँ भी दर्शाता है। अब प्रासंगिक प्रश्न यह है कि इसे आवर्त सारणी में कहाँ रखा जाए? हाइड्रोजन से इलेक्ट्रॉन का परित्याग कर नाभिक (H^+) देता है, जिसका आकार ~ 1.5×10^{-3} pm है, जो सामान्य परमाणवीय एवं आयनिक आकार 50 से 200 pm की तुलना में बहुत कम है। परिणामत: H^+ स्वतंत्र अवस्था में नहीं मिलता है एवं दूसरे परमाणुओं या अणुओं से संयुक्त रहता है। अत: इसके अद्वितीय व्यवहार के कारण इसे आवर्त सारणी में अलग रखा गया है (एकक-3)।

9.2 डाइहाइड्रोजन (H_2)

9.2.1 प्राप्ति

डाइहाइड्रोजन ब्रह्मांड में अतिबाहुल्य तत्व (ब्रह्मांड के संपूर्ण द्रव्यमान का 70 प्रतिशत) है तथा यह सौरवायुमंडल का प्रमुख तत्व है। बड़े ग्रहों–बृहस्पति (Jupiter) तथा शनि (Saturn) में अधिकांशत: हाइड्रोजन होती है, हालाँकि अपनी हलकी प्रकृति के कारण यह पृथ्वी के वायुमंडल में कम मात्रा (द्रव्यमानानुसार लगभग 0.15 प्रतिशत) में पाया जाती है। संयुक्त अवस्था में हाइड्रोजन तत्व भू-पर्पटी तथा महासागर में 15.4 प्रतिशत भाग का निर्माण करता है। संयुक्त अवस्था में जल के अतिरिक्त यह पादप तथा जंतु-ऊतकों, कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, हाइड्राइड, हाइड्रोकार्बन और कई अन्य यौगिकों में पाया जाता है।

9.2.2 हाइड्रोजन के समस्थानिक

हाइड्रोजन के तीन समस्थानिक **प्रोटियम** (^1_1H), **ड्यूटीरियम** (^2_1H या D) तथा **ट्राइटियम** (^3_1H या T) होते हैं। क्या आप अनुमान लगा सकते हैं कि ये समस्थानिक एक-दूसरे से कैसे भिन्न होते हैं? ये तीनों समस्थानिक से न्यूट्रॉन की संख्या के आधार पर एक-दूसरे भिन्न होते हैं। सामान्य हाइड्रोजन (प्रोटियम) में कोई न्यूट्रॉन नहीं है। ड्यूटीरियम (जिसे 'भारी हाइड्रोजन' भी कहा जाता है) में एक तथा ट्राइटियम के नाभिक में दो न्यूट्रॉन होते हैं। सन् 1934 में एक अमेरिकी वैज्ञानिक हेरॉल्ड सी. यूरे को भौतिक विधियों द्वारा 2 परमाणु द्रव्यमान वाले हाइड्रोजन के समस्थानिक का पृथक्करण करने पर नोबेल पुरस्कार प्राप्त हुआ था।

हाइड्रोजन का प्रमुख समस्थानिक प्रोटियम है। ड्यूटीरियम लौकिक हाइड्रोजन में 0.0156 प्रतिशत तक मुख्यत: HD के रूप में निहित है। ट्राइटियम की सांद्रता लगभग 10^{18} प्रोटियम परमाणुओं में एक ट्राइटियम के परमाणु की है। इन समस्थानिकों में से केवल ट्राइटियम रेडियो सक्रिय ($t_{1/2}$ = 12.33 वर्ष) है तथा न्यून ऊर्जा वाले β कणों को उत्सर्जित करता है।

चूँकि समस्थानिकों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास समान हैं, इसलिए इनके रासायनिक गुण भी लगभग समान हैं। इनकी केवल अभिक्रिया की गति मुख्य रुप से अपने विभिन्न बंध -वियोजन एन्थैल्पी के कारण भिन्न होती है (सारणी 9.1) तथापि भौतिक गुणों में ये समस्थानिक परमाणु-भार में अंतर के कारण भिन्नता दर्शाते हैं।

9.3 डाइहाइड्रोजन बनाने की विधियाँ (H_2)

धातुओं तथा धातु हाइड्राइडों से डाइहाइड्रोजन बनाने की अनेक विधियाँ हैं।

9.3.1 डाइहाइड्रोजन बनाने की प्रयोगशाला विधि–

(i) सामान्यत: यह दानेदार जिंक की तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से अभिक्रिया करके बनाई जाती है–

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

(ii) यह जिंक धातु की जलीय क्षार के साथ अभिक्रिया करके भी बनाई जाती है–

$$Zn(s) + 2NaOH(aq) \rightarrow \underset{\text{सोडियम जिंकेट}}{Na_2ZnO_2(aq)} + H_2(g)$$

9.3.2 डाइहाइड्रोजन का व्यापारिक उत्पादन

इसके लिए प्रयुक्त साधारण प्रक्रमों की रूपरेखा नीचे दी जा रही है–

(i) प्लैटिनम इलेक्ट्रॉड का उपयोग कर अम्लीय जल के विद्युत्-अपघटन से डाइहाइड्रोजन प्राप्त की जाती है।

$$2H_2O(l) \xrightarrow[\text{अल्प मात्रा में अम्ल/क्षार}]{\text{विद्युत् अपघटन}} 2H_2(g) + O_2(g)$$

(ii) अति शुद्ध हाइड्रोजन (> 99.95%) निकैल इलेक्ट्रोडों के बीच रखे गए बेरियम हाइड्रॉक्साइड के जलीय विलयन को गरम अवस्था में विद्युत्-अपघटन कराकर प्राप्त की जाती है।

(iii) ब्राइन विलयन के विद्युत्-अपघटन द्वारा क्लोरीन तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के औद्योगिक निर्माण में डाइहाइड्रोजन उप-उत्पाद (by-product) के रूप में प्राप्त होता है। विद्युत्-अपघटन में होने वाली अभिक्रियाएँ हैं–

एनोड पर : $2\ Cl^{-}(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^{-}$

कैथोड पर : $2H_2O\ (l)\ 2e^{-} \rightarrow H_2(g) + 2OH^{-}(aq)$

कुल अभिक्रिया : $2Na^{+}(aq) + 2\ Cl^{-}(aq) + 2H_2O(l)$

$\rightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + 2Na^{+}(aq) + 2OH^{-}$ है।

(iv) हाइड्रोकार्बन अथवा कोक की उच्च ताप पर एवं उत्प्रेरक की उपस्थिति में भाप से अभिक्रिया कराने पर डाइहाइड्रोजन प्राप्त होती है।

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O \xrightarrow[Ni]{1270K} nCO + (2n+1)H_2$$

उदाहरणस्वरूप–

$$CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow[Ni]{1270K} CO(g) + 3H_2(g)$$

CO एवं H_2 के मिश्रण को **वाटर गैस** कहते हैं। CO एवं H_2 का यह मिश्रण मेथेनॉल तथा अन्य कई हाइड्रोकार्बनों के संश्लेषण में काम आता है। अत: इसे 'संश्लेषण गैस' या 'सिन्गैस' (Syngas) भी कहते हैं। आजकल सिन्गैस वहितमल (Sewage waste), अखबार, लकड़ी का बुरादा, लकड़ी की छीलन आदि से प्राप्त की जाती है। कोल से सिन्गैस का उत्पादन करने की प्रक्रिया को 'कोलगैसीकरण' (Coal-gasification) कहते हैं–

$$C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{1270K} CO(g) + H_2(g)$$

सिन्गैस में उपस्थित कार्बन मोनोऑक्साइड को आयरन क्रोमेट उत्प्रेरक की उपस्थिति में भाप से क्रिया कराने पर डाइहाइड्रोजन का उत्पादन बढ़ाया जा सकता है–

$$CO(g) + H_2O(g) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{673\,K} CO_2(g) + H_2(g)$$

यह भाप 'अंगार गैस सृति-अभिक्रिया' (Water gas shift reaction) कहलाती है। वर्तमान में ~77 प्रतिशत डाइहाइड्रोजन का औद्योगिक उत्पादन शैल रसायनों (Petro-chemicals), 18 प्रतिशत कोल, 4 प्रतिशत जलीय विलयनों के विद्युत्-अपघटन तथा 1 प्रतिशत उत्पादन अन्य स्रोतों से होता है।

9.4 डाइहाइड्रोजन के गुण

9.4.1 भौतिक गुण

डाइहाइड्रोजन एक रंगहीन, गंधहीन तथा स्वादहीन दहनशील गैस होती है। यह वायु से हलकी तथा जल में अघुलनशील है। इनके तथा ड्यूटीरियम के अन्य भौतिक गुण सारणी 9.1 में दिए गए हैं।

9.4.2 रासायनिक गुण

डाइहाइड्रोजन अथवा (किसी भी अणु) का रासायनिक व्यवहार काफी हद तक बंध वियोजन एन्थैल्पी द्वारा निर्धारित किया जाता है। H–H बंध वियोजन एन्थैल्पी किसी तत्व के दो परमाणुओं के एकल बंध के लिए अधिकतम है। इस तथ्य से आप क्या निष्कर्ष निकालते हैं? यह इस कारक के कारण है कि

सारणी 9.1 हाइड्रोजन के समस्थानिकों के परमाण्विक तथा भौतिक गुण

गुण	हाइड्रोजन (H)	ड्यूटीरियम (D)	ट्राइटियम (T)
सापेक्षिक बहुतायत (%)	99.985	0.0156	10^{-15}
सापेक्षिक परमाणु-भार/g mol^{-1}	1.008	2.014	3.016
गलनांक/K	13.96	18.73	20.62
क्वथनांक/K	20.39	23.67	25.00
घनत्व/g L^{-1}	0.09	0.18	0.27
संलयन एन्थैल्पी/kJ mol^{-1}	0.117	0.197	–
वाष्पन एन्थैल्पी/kJ mol^{-1}	0.904	1.226	–
बंध-वियोजन एन्थैल्पी (kJ mol^{-1}) 298.2 K पर	435.88	443.35	–
अंतरानाभिक दूरी/pm	74.14	74.14	–
आयनन एन्थैल्पी/kJ mol^{-1}	1312	–	–
इलेक्ट्रॉन-ग्रहण एन्थैल्पी/kJ mol^{-1}	–73	–	–
सहसंयोजक त्रिज्या/pm	37	–	–
आयनिक त्रिज्या (H^{-})/pm	208	–	–

© NCERT not to be republished

डाइहाइड्रोजन का इसके परमाणुओं में वियोजन केवल 2000 K के ऊपर लगभग 0.081 प्रतिशत ही होता है, जो 5000 K पर बढ़कर 95.5 प्रतिशत तक पहुँच जाता है। उच्च H–H बंध एन्थैल्पी के कारण कक्ष ताप पर डाइहाइड्रोजन अपेक्षाकृत निष्क्रिय है। अत: विद्युत् आर्क या पराबैंगनी विकिरणों द्वारा परमाण्विक हाइड्रोजन का उत्पादन किया जाता है। चूँकि इसका एक कक्षक $1s^1$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के साथ अपूर्ण है, अत: यह लगभग सभी तत्वों के साथ संयोग करता है। डाइहाइड्रोजन अभिक्रियाओं में– (i) एक इलेक्ट्रॉन का परित्याग कर H^+ देता है। (ii) एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके H^- आयन बनाता है। (iii) इलेक्ट्रॉन का साझा करके एकल सहसंयोजक बंध बनाता है।

डाइहाड्रोजन का रसायन निम्नलिखित अभिक्रियाओं द्वारा स्पष्ट किया जाता है–

हैलोजन के साथ अभिक्रिया : डाइहाइड्रोजन हैलोजेन के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोजन हैलाइड देते हैं–

$$H_2(g) + X_2(g) \rightarrow 2HX(g) \quad (X = F, Cl, Br, I)$$

फलुओरीन की अभिक्रिया अँधेरे में भी हो सकती है। आयोडीन के साथ उत्प्रेरक की आवश्यकता पड़ती है।

डाइऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया : यह डाइऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया करके जल बनाता है। यह अभिक्रिया प्रबल ऊष्माक्षेपी (Exothermic) है–

$$2H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{उत्प्रेरक अथवा ताप}} 2H_2O(l); \quad \Delta H^\ominus = -285.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

डाइनाइट्रोजन के साथ अभिक्रिया : डाइनाइट्रोजन के साथ अभिक्रिया करके अमोनिया बनाती है–

$$3H_2(g) + N_2(g) \xrightarrow[\text{Fe}]{673K, 200atm} 2NH_3(g); \quad \Delta H^\ominus = -92.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अमोनिया को व्यापारिक मात्रा में इस विधि से हाबर प्रक्रम द्वारा बनाया जाता है।

धातुओं के साथ क्रिया : डाइहाइड्रोजन उच्च ताप पर कई धातुओं के साथ क्रिया करके संगत हाइड्राइड देता है (अनुभाग 9.5)।

$H_2(g) + 2M(g) \rightarrow 2MH(s)$; जहाँ M क्षारीय धातु है।

धातु आयन तथा धातु ऑक्साइड के साथ अभिक्रिया : डाइहाइड्रोजन कुछ धातु आयनों को जलीय विलयन तथा उनके धातु (आयरन से कम क्रियाशील) ऑक्साइड से अभिक्रिया करके संगत धातुओं में अपचयित कर देती है–

$$H_2(g) + Pd^{2+}(aq) \rightarrow Pd(s) + 2H^+(aq)$$

$$yH_2(g) + M_xO_y(s) \rightarrow xM(s) + yH_2O(l)$$

कार्बनिक यौगिकों के साथ अभिक्रिया : उत्प्रेरकों की उपस्थिति में डाइहाइड्रोजन कार्बनिक यौगिकों से अभिक्रिया करके कई महत्त्वपूर्ण औद्योगिक हाइड्रोजनीकृत उत्पाद बनाती है। उदाहरणार्थ–

(i) वनस्पति तेलों को निकैल उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजनीकरण कराने पर खाद्य वसा (मार्गेरीन तथा वनस्पति घी) प्राप्त होता है।

(ii) ओलिफीन का हाइड्रोफॉर्मिलीकरण कराने पर ऐल्डिहाइड प्राप्त होता है, जो आगे एल्कोहॉल में अपचयित हो जाता है–

$$H_2 + CO + RCH = CH_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO$$

$$H_2 + RCH_2CH_2CHO \rightarrow RCH_2CH_2CH_2OH$$

उदाहरण 9.1

निम्नलिखित से डाइहाइड्रोजन की अभिक्रिया पर टिप्पणी कीजिए–

(i) क्लोरीन (ii) सोडियम (iii) कॉपर (II) ऑक्साइड

हल

(i) डाइहाइड्रोजन क्लोरीन को क्लोराइड (Cl^-) आयन में अपचयित करती है तथा स्वयं क्लोरीन द्वारा ऑक्सीकृत होकर हाइड्रोजन आयन (H^+) हाइड्रोक्लोराइड के रूप में बनाती है। H एवं Cl के मध्य एक इलेक्ट्रॉन युग्म का साझा होकर एक सहसंयोजक अणु बनता है।

(ii) डाइहाइड्रोजन सोडियम के द्वारा अपचयित होकर सोडियम हाइड्राइड बनाता है। एक इलेक्ट्रॉन सोडियम से हाइड्रोजन पर स्थानांतरित होकर आयनिक Na^+H^- का निर्माण करता है।

(iii) डाइहाइड्रोजन कॉपर (II) ऑक्साइड को कॉपर की शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में अपचयित कर देती है और स्वयं जल, जो एक सहसंयोजक अणु है, में ऑक्सीकृत हो जाती है।

9.4.3 डाइहाइड्रोजन के अनुप्रयोग

- डाइहाइड्रोजन का एकल बृहद् अनुप्रयोग अमोनिया के संश्लेषण में होता है, जो नाइट्रिक अम्ल तथा नाइट्रोजनी उर्वरक उत्पादन में काम आता है।

© NCERT not to be republished

- डाइहाइड्रोजन का उपयोग बहुअसंतृप्त वनस्पति तेलों (जैसे– सोयाबीन, बिनौला आदि) से वनस्पति वसा के उत्पादन में होता है।
- डाइहाइड्रोजन का उपयोग अनेक कार्बनिक रसायनों, मुख्यत: मेथेनॉल के उत्पादन में होता है–

$$CO(g) + 2H_2(g) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{\text{कोबाल्ट}} CH_3OH(l)$$

- डाइहाइड्रोजन का उपयोग धात्विक हाइड्राइड के निर्माण में होता है। (खण्ड-9.5)
- डाइहाइड्रोजन का उपयोग अति उपयोगी रसायन (जैसे– हाइड्रोजन क्लोराइड) के निर्माण में होता है।
- धातुकर्म प्रक्रमों में डाइहाइड्रोजन का उपयोग भारी धातु ऑक्साइडों को धातु में अपचयित करने में होता है।
- परमाण्विक हाइड्रोजन तथा ऑक्सी-हाइड्रोजन टॉर्च का उपयोग कर्तन तथा वेल्डिंग में होता है। परमाण्विक हाइड्रोजन परमाणु (जो विद्युत् आर्क की सहायता से डाइहाइड्रोजन के वियोजन से बनते हैं) का पुनर्संयोग वेल्डिंग की जाने वाली धातुओं की सतह पर लगभग 4000 K तक ताप पैदा कर देता है।
- डाइहाइड्रोजन का उपयोग अंतरिक्ष अनुसंधान में रॉकेट ईंधन के रूप में किया जाता है।
- डाइहाड्रोजन का उपयोग ईंधन सेलों में विद्युत् उत्पादन के लिए किया जाता है। परंपरागत जीवाश्मी ईंधन और विद्युत् शक्ति की तुलना में हाइहाड्रोजन का प्रयोग ईंधन के रूप में करने से अनेक लाभ होते हैं। यह ईंधन प्रदूषण मुक्त है और पेट्रोल तथा अन्य ईंधन की तुलना में इकाई द्रव्यमान से अधिक ऊर्जा मुक्त करता है।

9.5 हाइड्राइड

डाइहाइड्रोजन निश्चित परिस्थितियों में उत्कृष्ट गैसों के अलावा लगभग सभी तत्वों के साथ संयोग करके द्विअंगी यौगिक बनाती हैं, जिन्हें **हाइड्राइड** कहते हैं। अगर E किसी तत्व का प्रतीक है, तो हाइड्राइड को EH_X (उदाहरणस्वरूप- MgH_2) या E_mH_n, (उदाहरणस्वरूप- B_2H_6) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

हाइड्राइडों को तीन विभिन्न श्रेणियों में वर्गीकृत किया गया है–

(i) आयनिक या लवणीय या लवण-समान हाइड्राइड (Saline Hydride)

(ii) सहसंयोजक या आण्विक हाइड्राइड (Molecular Hydride)

(iii) धात्विक या अरससमीकरणमितीय हाइड्राइड (Non-stoichometric Hydride)

9.5.1 आयनिक या लवणीय हाइड्राइड

s ब्लॉक के अधिकांश तत्व, जो उच्च विद्युत् धनीय प्रकृति के होते हैं, डाइहाइड्रोजन के साथ रससमीकरणमितीय यौगिक बनाते हैं। यद्यपि हलके धात्विक हाइड्राइड (जैसे LiH, BeH_2 तथा MgH_2) में सार्थक सहसंयोजक गुण पाया जाता है। वस्तुत: LiH, BeH_2 तथा MgH_2 में सहसंयोजी बहुलक (Polymeric) संरचना होती है। आयनिक हाइड्राइड ठोस अवस्था में क्रिस्टलीय, अवाष्पशील तथा ठोस अवस्था में अचालक होते हैं, तथापि क्षार-धातुओं के गलित हाइड्राइड विद्युत् का चालन करते हैं और विद्युत्-अपघटन द्वारा डाइहाइड्रोजन एनोड पर मुक्त होती है, जो हाइड्राइड H^- आयन के अस्तित्व की पुष्टि करता है।

$$2H^- \text{ गलित} \xrightarrow{\text{एनोड}} H_2(g) + 2e^-$$

लवणीय हाइड्राइड जल के साथ विस्फोटीय रूप से अभिक्रिया करके डाइहाइड्रोजन गैस देते हैं–

$$NaH(s) + H_2O(aq) \rightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$$

लिथियम हाइड्रइड साधारण ताप पर O_2 एवं Cl_2 के साथ अक्रियाशील है। अत: इसका उपयोग अन्य उपयोगी हाइड्राइड बनाने में किया जाता है। उदाहरणस्वरूप–

$$8LiH + Al_2Cl_6 \rightarrow 2LiAlH_4 + 6LiCl$$

$$2LiH + B_2H_6 \rightarrow 2LiBH_4$$

9.5.2 सहसंयोजक या आण्विक हाइड्राइड

डाइहाइड्रोजन अधिकांश *p*-ब्लॉक के तत्वों के साथ संयुक्त होकर आण्विक यौगिक बनाती है। इसके कुछ सुपरिचित उदाहरण CH_4, NH_3, H_2O तथा HF हैं। सुविधा के लिए अधातुओं के हाइड्रोजन यौगिकों को भी हाइड्राइड माना गया है। सहसंयोजक होने के कारण ये वाष्पशील यौगिक हैं।

आण्विक हाइड्राइड का पुन: वर्गीकरण उनके लूइस संरचना (Lewis structure) में आपेक्षिक इलेक्ट्रॉन की संख्या तथा आबंधों की संख्या पर किया गया है–

(i) इलेक्ट्रॉन न्यून (Electron-defecient)

(ii) इलेक्ट्रॉन परिशुद्ध (Electron-precise)

(iii) इलेक्ट्रॉन समृद्ध (Electron-rich)

इलेक्ट्रॉन न्यून हाइड्राइड, जैसा नाम से पता चलता है, परंपरागत लूइस-संरचना लिखने के लिए इनमें इलेक्ट्रॉन की संख्या अपर्याप्त होती है। इसका उदाहरण डाइबोरेन (B_2H_6) है। वस्तुत: आवर्त सारणी के 13वें वर्ग के सभी तत्व इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक बनाते हैं। आप इनके व्यवहार से क्या अपेक्षा रखते हैं? ये लूइस अम्ल की भाँति कार्य करते हैं। ये इलेक्ट्रॉनग्राही होते हैं।

इलेक्ट्रॉन परिशुद्ध हाइड्राइड में परंपरागत लूइस-संरचना के लिए आवश्यक इलेक्ट्रॉन की संख्या होती है। आवर्त सारणी के 14वें वर्ग के सभी तत्व इस प्रकार के यौगिक (जैसे– CH_4) बनाते हैं, जो चतुष्फलकीय ज्यामिति के होते हैं।

इलेक्ट्रॉन समृद्ध हाइड्राइड इलेक्ट्रॉन आधिक्य एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म के रूप में उपस्थित होते हैं। आवर्त सारणी के 15वें से 17वें वर्ग तक के तत्व इस प्रकार के यौगिक बनाते हैं– (NH_3 में एकांकी युग्म, H_2O में दो तथा HF में तीन एकांकी युग्म होते हैं)। आप इनके व्यवहार से क्या अपेक्षा रखते हैं? ये लूइस क्षार के रूप में व्यवहार करते हैं। ये इलेक्ट्रॉनदाता होते हैं। उच्च विद्युत्-ऋणात्मकता वाले परमाणु, जैसे– नाइट्रोजन, ऑक्सीजन तथा फ्लूओरीन के हाइड्राइड पर एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म होने के कारण अणुओं में हाइड्रोजन बंध बनता है, जिनके कारण अणुओं में संगुणन होता है।

उदाहरण 9.2

क्या आप यह अपेक्षा करते हैं कि N,O तथा F के हाइड्रइडों के क्वथनांक उनके वर्ग के संगत सदस्यों के हाइड्राइडों से निम्न होते हैं? कारण बताइए।

हल

NH_3, H_2O तथा HF के आण्विक भारों के आधार पर इनके क्वथनांक संगत सदस्यों के हाइड्राइडों से कम होने चाहिए, परंतु N,O,F की उच्च विद्युत्ऋणता के कारण हाइड्राइडों में हाइड्रोजन बंध बनाने की क्षमता उल्लेखनीय है। अत: NH_3, H_2O तथा HF के क्वथनांक उनके वर्ग के सदस्यों से उच्च होते हैं।

9.5.3 धात्विक या अरसमीकरणमितीय (या अंतराकाशी) हाइड्राइड

ये अधिकांश *d*-ब्लॉक तथा *f*-ब्लॉक के तत्वों से बनते हैं, हालाँकि सातवें, आठवें तथा नौवें वर्ग की धातुएँ इस प्रकार के हाइड्राइड नहीं बनाती है, छठे वर्ग में केवल क्रोमियम ही CrH हाइड्राइड बनाता है। इस प्रकार के हाइड्राइड ऊष्मा एवं विद्युत् का चालन करते हैं, किंतु उनकी चालकता जनक धातु की तरह कार्यक्षम नहीं हैं। हाइड्रोजन की न्यूनता के कारण लवणीय हाइड्राइड के विषम ये हमेशा अरससमीकरणमितीय होते हैं। उदाहरणस्वरूप– $LaH_{2.87}$, $YbH_{2.55}$, $TiH_{1.5\text{-}1.8}$, $ZrH_{1.3\text{-}1.75}$, $VH_{0.56}$, $NiH_{0.6\text{-}0.7}$, $PdH_{0.6\text{-}0.8}$ आदि। ऐसे हाइड्राइड्रो में स्थित संगठन का नियम लागू नहीं होता है।

पूर्व में यह सोचा जाता था कि इन हाइड्राइडों के धातु-जालक में हाइड्रोजन अंतराकाशी स्थिति ग्रहण करते हैं, जिससे इनमें बिना किसी परिवर्तन की विकृति उत्पन्न होती है। फलत: इन्हें 'अंतराकाशी हाइड्राइड' कहा गया, यद्यपि बाद में अध्ययन से यह स्पष्ट हुआ कि Ni, Pd, Ce एवं Ac के हाइड्राइड को छोड़कर इस वर्ग के अन्य हाइड्राइड अपने जनक धातु की तुलना में भिन्न जालक रखते हैं। संक्रमण धातुओं पर हाइड्रोजन के अवशोषण के गुण को उत्प्रेरकीय अपचयन अथवा हाइड्रोजनीकरण अभिक्रियाओं द्वारा अनेक यौगिक बनाने में बृहद् रूप से प्रयुक्त होता है। कुछ धातुएँ (जैसे- Pd एवं Pt) हाइड्रोजन के बृहद् आयतन को समायोजित कर सकती हैं। अत: इन्हें भंडारण-माध्यम के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। **हाइड्रोजन भंडारण** एवं **ऊर्जा-स्रोत** के रूप में इस गुण के प्रयोग की प्रबल संभावना है।

उदाहरण 9.3

क्या फॉस्फोरस बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3s^23p^3$ के आधार पर PH_5 बनाएगा?

हल

यद्यपि फॉस्फोरस +3 तथा +5 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है, तथापि यह PH_5 नहीं बनाता है। कुछ अन्य तथ्यों के अतिरिक्त डाइहाइड्रोजन के उच्च Δ_a तथा $\Delta_{eg}H$ मान P को सर्वोच्च ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने तथा फलस्वरूप pH_5 के विरचन का समर्थन नहीं करते।

9.6 जल

सभी सजीवों का एक बृहद् भाग जल द्वारा निर्मित है। मानव शरीर में लगभग 65 प्रतिशत एवं कुछ पौधों में लगभग 95 प्रतिशत जल होता है। जीवों को जीवित रखने के लिए जल एक महत्त्वपूर्ण यौगिक है। यह एक अतिमहत्त्वपूर्ण विलायक है। पृथ्वी की सतह पर जल का वितरण एक समान नहीं है। विश्व की आकलित जल-आपूर्ति सारणी 9.2 में दी गई है–

© NCERT not to be republished

सारणी 9.2 विश्व की आकलित जल-आपूर्ति

स्रोत	संपूर्ण % मात्रा
महासागर (Oceans)	97.33
खारी झील (Saline lakes) तथा अंत:स्थलीय समुद्र (Inland sea)	0.008
ध्रुवीय बर्फ (Polar ice) तथा हिमानी (Glaciers)	2.04
भौम जल (Ground water)	0.61
झील (Lakes)	0.009
मृदा-आर्द्रता (Soil moisture)	0.005
वायुमंडलीय जलवाष्प (Atomospheric water vapour)	0.001
नदियाँ (River)	0.0001

9.6.1 जल के भौतिक गुण

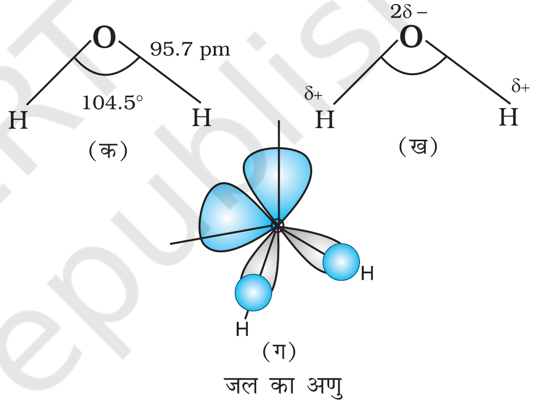
यह एक रंगहीन तथा स्वादहीन द्रव है। जल (H_2O) तथा भारी जल (D_2O) के भौतिक गुण सारणी 9.3 में दिए गए हैं।

संघनित प्रावस्था (द्रव तथा ठोस अवस्था) में जल के असामान्य गुणों का कारण जल के अणुओं के बीच विस्तृत हाइड्रोजन बंधन का होना है। इसी वर्ग के अन्य तत्वों के हाइड्राइड H_2S तथा H_2Se की तुलना में जल का उच्च हिमांक, उच्च क्वथनांक, उच्च वाष्पन ऊष्मा, उच्च संलयन ऊष्मा का कारण हाइड्रोजन-बंधन का होना है। अन्य द्रवों की तुलना में जल की विशिष्ट ऊष्मा, तापीय चालकता, पृष्ठ-तनाव, द्विध्रुव आघूर्ण तथा परावैद्युतांक के मान उच्च होते हैं। इन्हीं गुणों के कारण जीवमंडल में जल की महत्त्वपूर्ण भूमिका है।

जल की उच्च वाष्पन ऊष्मा तथा उच्च ऊष्माधारिता ही जीवों के शरीर तथा जलवायु के सामान्य ताप को बनाए रखने के लिए उत्तरदायी है। वनस्पतियों एवं प्राणियों के उपापचय (Metabolism) में अणुओं के अभिगमन के लिए जल एक उत्तम विलायक का कार्य करता है। जल ध्रुवीय अणुओं के साथ हाइड्रोजन बंध बनाता है, जिससे सहसंयोजक यौगिक,जैसे– ऐल्कोहॉल तथा कार्बोहाइड्रेट यौगिक जल में विलेय होते हैं।

9.6.2 जल की संरचना

गैस-प्रावस्था में जल एक बंकित अणु है। आबंध कोण तथा O–H आबंध दूरी के मान क्रमश: 104.5° तथा 95.7 pm हैं, जैसा चित्र 9.1 (क) में प्रदर्शित किया गया है। अत्यधिक ध्रुवित अणु चित्र 9.1 (ख) में तथा चित्र 9.1 (ग) में जल के अणु में आर्बिटल अतिव्यापन दर्शाया गया है।



चित्र 9.1 (क) जल की बंकित संरचना (ख) जल अणु द्विध्रुव के रूप में और (ग) जल के अणु में आर्बिटल अतिव्यापन

सारणी 9.3 H_2O एवं D_2O के भौतिक गुण

गुण	H_2O	D_2O
आण्विक द्रव्यमान/g mol^{-1}	18.0151	20.0276
गलनांक/K	273.0	276.8
क्वनांक/K	373.0	374.4
विरचन एन्थैल्पी (Enthalpy of formation)/(kJ mol^{-1})	–285.9	–294.6
वाष्पन एन्थैल्पी (Enthalpy of vapourisation)/(373k)/(kJ mol^{-1})	40.66	41.61
संलयन एन्थैल्पी (Enthalpy of fusion) (kJ mol^{-1})	6.01	–
उच्च घनत्व का ताप/K	276.98	284.2
घनत्व (298K)/g cm^{-3}	1.0000	1.1059
श्यानता (Centipoise)	0.8903	1.107
परावैद्युतांक /$C^2/N.m^2$	78.39	78.06
विद्युत्-चालकता (293K/ohm^{-1} cm^{-1})	5.7×10^{-8}	–

© NCERT not to be republished

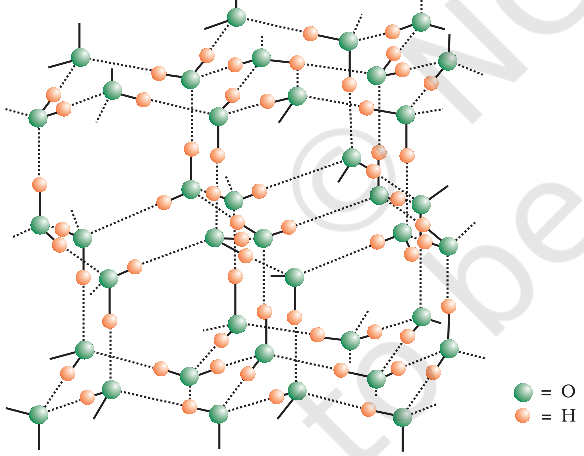
जल का क्रिस्टलीय प्रारूप बर्फ है। वायुमंडलीय दाब पर बर्फ का क्रिस्टलीकरण षट्कोणीय आकृति के रूप में होता है। परंतु न्यून ताप पर इसका संघनन घनीय आकृति के रूप में होता है। बर्फ का घनत्व जल से कम होता है। फलत: बर्फ का टुकड़ा जल में तैरता रहता है। शीतकाल में झीलों में पानी की सतह पर जमी बर्फ की सतह ऊष्मारोधन (Thermal insulation) प्रदान करती है, जिससे जलीय जीवन सुरक्षित रहता है। यह तथ्य पारिस्थितिकी (Eological) दृष्टि से अति महत्त्वपूर्ण है।

9.6.3 बर्फ की संरचना

बर्फ एक अतिव्यवस्थित त्रिविम हाइड्रोजन आबंधित संरचना (Highly ordered three dimensional hydrogen bonded structure) है, जिसे चित्र 9.2 में दर्शाया गया है।

X-किरणों द्वारा परीक्षण से पता चला है कि बर्फ क्रिस्टल में ऑक्सीजन परमाणु चार अन्य हाइड्रोजन परमाणुओं से 276 pm दूरी पर चतुष्फलकीय रूप से घिरा रहता है।

हाइड्रोजन आबंध बर्फ में बृहद छिद्रयुक्त एक प्रकार की खुली संरचना बनाते हैं। ये छिद्र उपयुक्त आकार के कुछ दूसरे अणुओं को अंतराकाश में ग्रहण कर सकते हैं।



चित्र 9.2 बर्फ की संरचना

9.6.4 जल के रासायनिक गुण

जल अनेक पदार्थों के साथ अभिक्रिया करता है। कुछ महत्त्वपूर्ण अभिक्रियाएँ निम्नलिखित हैं–

(1) उभयधर्मी प्रकृति : जल अम्ल तथा क्षार–दोनों रूपों में व्यवहार करता है। अत: यह उभयधर्मी है। ब्रांस्टेड अवधारणा के संदर्भ में जल NH_3 के साथ अम्ल के रूप में तथा H_2S के साथ क्षार के रूप में कार्य करता है–

$$H_2O(l) + NH_3(aq) \rightleftharpoons OH^-(aq) + NH_4^+(aq)$$

$$H_2O(l) + H_2S(aq) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HS^-(aq)$$

जल के स्वत: प्रोटोअपघटन (स्वत: आयनन) को निम्नलिखित रूप में प्रदर्शित किया जा सकता है–

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

अम्ल–1 (अम्ल) क्षार–2 (क्षार) अम्ल–2 (संयुग्मी अम्ल) क्षार–1 (संयुग्मी क्षार)

(2) जल की अपोपचयन अभिक्रिया : उच्च विद्युत् धनीय धातुओं द्वारा जल आसानी से डाइहाइड्रोजन में अपचयित हो जाता है–

$$2H_2O(l) + 2Na(s) \rightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$$

अत: यह अभिक्रिया हाइड्रोजन के प्रमुख स्रोत के रूप में उपयोगी है।

प्रकाश संश्लेषण की प्रक्रिया में जल O_2 में ऑक्सीकृत होता है।

$$6CO_2(g) + 12H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6H_2O(l) + 6O_2(g)$$

फ्लुओरीन द्वारा भी H_2O का ऑक्सीजन में ऑक्सीकरण होता है–

$$2F_2(g) + 2H_2O(aq) \rightarrow 4H^+(aq) + 4F^-(aq) + O_2(g)$$

(3) जल-अपघटन अभिक्रिया : जल का परावैद्युतांक उच्च होने के कारण इसमें प्रबल जलयोजन गुण पाया जाता है। यह अनेक आयनिक यौगिक को घोलने में सक्षम है। फलस्वरुप कुछ आयनिक तथा सहसंयोजी यौगिकों का जल–अपघटन हो जाता है–

$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \rightarrow 4H_3PO_4(aq)$$

$$SiCl_4(l) + 2H_2O(l) \rightarrow SiO_2(s) + 4HCl(aq)$$

$$N^{3-}(s) + 3H_2O(l) \rightarrow NH_3(g) + 3OH^-(aq)$$

(4) हाइड्रेट-विरचन : जलीय विलयन से अनेक लवण जलयोजित लवण के रूप में क्रिस्टलीकृत किए जा सकते हैं। जल का संगुणन विभिन्न प्रकार से होता है–

(i) उपसहसंयोजित जल

(उदाहरणस्वरूप $[Cr(H_2O)_6]^{3+}\ 3Cl^-$)

(ii) अंतराकाशीय जल

(उदाहरणस्वरूप $BaCl_2.2H_2O$)

(iii) हाइड्रोजन आबंधी जल

(उदाहरणस्वरूप $CuSO_4.5H_2O$ में $[Cu(H_2O)_4]^{2+}\ SO_4^{2-}.H_2O$)

© NCERT not to be republished

उदाहरण 9.4

$CuSO_4, 5H_2O$ में कितने जल-अणु हाइड्रोजन बंध द्वारा संगुणित हैं?

हल

केवल जल का एक अणु, जो बड़े कोष्ठक के बाहर (सहसंयोजन क्षेत्र) है, हाइड्रोजन बंध द्वारा संगुणित है। जल के शेष चार अणु उपसहसंयोजित हैं।

9.6.5 कठोर एवं मृदु जल

सामान्यत: वर्षा का जल लगभग शुद्ध होता है। (वायुमंडल की कुछ विलयशील गैसें घुली हो सकती हैं)। जब जल पृथ्वी की सतह पर बहता है, तब इसका अस्तित्व उत्तम विलायक के रूप में होता है। यह कई लवणों को घोल लेता है। जल में उपस्थित विलयशील कैल्सियम तथा मैग्नीशियम लवण, (जो हाइड्रोजन कार्बोनेट, क्लोराइड तथा सल्फेट के रूप में रहते हैं) उसकी कठोरता के कारण होते हैं। कठोर जल साबुन के साथ आसानी से झाग नहीं देता है। विलयशील कैल्सियम तथा मैग्नीशियम लवण से मुक्त जल को 'मृदु जल' (Soft water) कहते हैं। मृदु जल साबुन के साथ आसानी से झाग देता है।

कठोर जल साबुन के साथ मलफेन/अवक्षेप देता है। साबुन, जिसमें सोडियम स्टीअरेट ($C_{17}H_{35}COONa$) होता है, कठोर जल के साथ अभिक्रिया करके Ca/Mg स्टीअरेट के रूप में अवक्षेपित हो जाता है–

$$2C_{17}H_{35}COONa(aq) + M^{2+}(aq) \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2M\downarrow + 2Na^+(aq);\ M\ Ca/Mg$$

अत: कठोर जल धुलाई के लिए उपयुक्त नहीं है। यह भाप क्वथित्र (Steam boiler) के लिए भी हानिकारक है, क्योंकि पपड़ी के रूप में इसमें लवण जम जाते हैं, जिससे भाप क्वथित्र की दक्षता में कमी आ जाती है। जल की कठोरता दो प्रकार की होती है–

(i) अस्थायी कठोरता

(ii) स्थायी कठोरता

9.6.6 अस्थायी कठोरता

अस्थायी कठोरता जल में कैल्सियम तथा मैग्नीशियम के हाइड्रोजन कार्बोनेट की उपस्थिति के कारण होती है। जल की अस्थायी कठोरता निम्नलिखित विधियों द्वारा दूर की जाती है–

(i) उबालना : उबालने की प्रक्रिया में $Mg(HCO_3)_2$ एवं $Ca(HCO_3)_2$ के विलयशील लवण क्रमश: अविलयशील $Mg(OH)_2$ तथा $CaCO_3$ में परिवर्तित हो जाते हैं। $MgCO_3$ की तुलना में $Mg(OH_2)$ का विलेयता-गुणनफल उच्च होता है, अत: $Mg(HO)_2$ अवक्षेपित हो जाता है। इस अवक्षेप को छानकर अलग कर लिया जाता है। प्राप्त छनित ही मृदु जल है।

$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{गरम करने पर}} Mg(OH)_2\downarrow + 2CO_2$$

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{गरम करने पर}} CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2$$

(ii) क्लार्क विधि (Clark's method) : इस विधि में बुझे चूने की परिकलित मात्रा को कठोर जल में मिला दिया जाता है। फलत: कैल्सियम कार्बोनेट तथा मैग्नेशियम हाइड्रॉक्साइड अवक्षेपित हो जाता है। उसे छानकर अलग कर लिया जाता है।

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + Mg(OH)_2 + 2H_2O$$

9.6.7 स्थायी कठोरता

इस प्रकार की कठोरता जल में विलयशील कैल्सियम तथा मैग्नीशियम के क्लोराइड तथा सल्फेट के रूप में घुले रहने के कारण होती है। यह (स्थायी कठोरता) उबालने से दूर नहीं की जा सकती है।

इसे निम्नलिखित विधियों द्वारा दूर किया जा सकता है–

(i) धावन सोडा (सोडियम कार्बोनेट) के उपचार से : धावन सोडा कठोर जल में विलयशील कैल्सियम एवं मैग्नीशियम क्लोराइड तथा सल्फेट के साथ क्रिया करके अविलयशील कार्बोनेट बनाता है।

$$MCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow MCO_3\downarrow + 2NaCl$$
$$(M = Mg, Ca)$$

$$MSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow MCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

(ii) केलगॉन विधि–सोडियम हेक्सामेटाफॉस्फेट [Sodium hexametaphosphate, $Na_6P_6O_{18}$] को व्यापारिक रूप में 'केलगॉन' कहते हैं। जब यह कठोर जल में मिलाया जाता है, तब निम्नलिखित अभिक्रिया देता है–

$$Na_6P_6O_{18} \rightarrow 2Na^+ + Na_4P_6O_{18}^{2-}$$

$$M^{2+} + Na_4P_6O_{18}^{2-} \rightarrow [Na_2MP_6O_{18}]^{2-} + 2Na^+$$
$$(M = Mg, Ca)$$

© NCERT not to be republished

यह ऋणायन संकुल Mg^{2+} एवं Ca^{2+} आयन को विलयन में रखता है।

(iii) आयन विनिमय विधि (Ion exchange method) : इस विधि को 'जीओलाइट/परम्यूटिट विधि' भी कहते हैं। जलयुक्त सोडियम ऐलुमीनोसिलिकेट ($NaAlSiO_4.3H_2O$) जीओलाइट/परम्यूटिट (Permuitit) कहलाता है। सरलता के लिए सोडियम ऐलुमीनियम सिलिकेट को NaZ भी लिख सकते हैं। कठोर जल में इसके मिलाने पर निम्नलिखित विनिमय अभिक्रिया होती है–

$$2NaZ(s) + M^{2+}(aq) \rightarrow MZ_2(s) + 2Na^+(aq)$$
$$(M = Mg, Ca)$$

परम्यूटिट/ जीओलाइट में से जब सारा सोडियम पूर्ण रूप से समाप्त हो जाता है, तब जलीय सोडियम क्लारोइड विलयन द्वारा उपचार कराकर इनका पुन: प्रयोग करने के लिए पुनर्जनन (Regenerated) कर लिया जाता है–

$$MZ_2(s) + 2NaCl(aq) \rightarrow 2NaZ(s) + MCl_2(aq)$$

(iv) संश्लेषित रेजिन (Resin) विधि : आजकल कठोर जल का मृदुकरण मुख्य रूप से संश्लेषित धनायन विनिमयक द्वारा किया जाता है। यह विधि जीओलाइट की तुलना में अधिक दक्ष है। धनायन विनिमयक रेजिन $–SO_3H$ समूहयुक्त बृहद् कार्बनिक अणु होते हैं तथा जल में अविलेय होते हैं। आयन विनियम रेजिन ($R–SO_3H$) को NaCl से उपचार करके R–Na में परिवर्तित किया जाता है। रेजन Na^+ आयन का जल में उपस्थित Ca^{2+} एवं Mg^{2+} आयन से विनिमय करके कठोर जल को मृदु बना देता है, जहाँ (R = रेजिन ऋणायन है)–

$$2RNa(s) + M^{2+}(aq) \rightarrow R_2M(s) + 2Na^+(aq)$$

रेजिन का पुनर्जनन (Regeneration) सोडियम क्लोराइड विलयन मिलाकर किया जाता है।

जल को उत्तरोत्तर (Successively) धनायन-विनिमयक (H^+ आयन के रूप में) तथा ऋणायन-विनिमयक (OH^- के रूप में) रेजिन से प्रवाहित करने पर शुद्ध विखनिजित (Demineralised) तथा विआयनित (Deionised) जल प्राप्त किया जाता है–

$$2RH(s) + M^{2+}(aq) \rightleftharpoons MR_2(s) + 2H^+(aq)$$

धनायन विनिमय के इस प्रक्रम में, H^+ का विनिमय जल में उपस्थित Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} एवं अन्य धनायनों द्वारा हो जाता है। फलत: प्रोटान का निष्कासन होता है तथा जल अम्लीय हो जाता है।

ऋण आयन विनिमय के दूसरे प्रक्रम में

$$RNH_2(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons RNH_3^+.OH^-(aq)$$

$$RNH_3^+.OH^-(s) + X^-(aq) \rightleftharpoons RNH_3^+.X^-(s) + OH^-(aq)$$

OH^- का विनिमय जल में उपस्थित ऋणायन (जैसे– Cl^-, HCO_3^-, SO_4^{2-}) द्वारा होता है। इस प्रकार मुक्त OH^- आयन धनायन विनिमय से मुक्त H^+ आयन से अभिक्रिया करके जल को उदासीन कर देता है।

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$$

धनायन तथा ऋणायन विनिमयकों के रेजिन तल (Resin bed) का उपयोग जब पूर्ण रूप से हो जाता है, तब इन्हें क्रमश: तनु अम्ल तथा तनु क्षारक विलयनों से अभिक्रिया कराकर पुनर्जनित कर लिया जाता है।

9.7 हाइड्रोजन परॉक्साइड (H_2O_2)

हाइड्रोजन परॉक्साइड एक महत्त्वपूर्ण रसायन है, जो पर्यावरण-नियंत्रण में घरेलू तथा औद्योगिक बहि:स्राव (Effluents) के उपचार के रूप में काम आता है।

9.7.1 बनाने की विधियाँ

यह निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है–

(i) बेरियम परॉक्साइड को अम्लीकृत करके तथा जल की आधिक्य मात्रा को कम दाब पर वाष्पीकृत करके हाइड्रोजन परॉक्साइड प्राप्त किया जाता है–

$$BaO_2.8H_2O(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + H_2O_2(aq) + 8H_2O(l)$$

(ii) उच्च धारा घनत्व पर अम्लीकृत सल्फेट विलयन के विद्युत्-अपघटनी ऑक्सीकरण से प्राप्त परॉक्साइड सल्फेट के जल-अपघटन से हाइड्रोजन परॉक्साइड प्राप्त किया जाता है।

$$2HSO_4^-(aq) \xrightarrow{\text{विद्युत्-अपघटन}} HO_3SOOSO_3H(aq)$$
$$\xrightarrow{\text{जल-अपघटन}} 2HSO_4^-(aq) + 2H^+(aq) + H_2O_2(aq)$$

अब यह विधि प्रयोगशाला में (D_2O_2) बनाने के काम में आती है।

$$K_2S_2O_8(s) + 2D_2O(l) \rightarrow 2KDSO_4(aq) + D_2O_2(l)$$

© NCERT not to be republished

(iii) हाइड्रोजन परॉक्साइड का औद्योगिक उत्पादन 2-एल्किलऐन्थ्राक्विनॉल (2-alkylanthraquinol) के स्वत: ऑक्सीकरण द्वारा किया जाता है।

$$\text{2-एथिलऐन्थ्राक्विनॉल} \underset{H_2/Pd}{\overset{O_2(\text{वायु})}{\rightleftharpoons}} H_2O_2 + (\text{ऑक्सीकृत उत्पाद})$$

इस विधि से प्राप्त (~1प्रतिशत) हाइड्रोजन परॉक्साइड का निष्कर्षण जल द्वारा कर लिया जाता है। तत्पश्चात् कम दाब पर इसका आसवन कराकर हाइड्रोजन परॉक्साइड का सांद्रण (द्रव्यमानानुसार 30 प्रतिशत) तक कर लिया जाता है। हाइड्रोजन परॉक्साइड के 85 प्रतिशत तक सांद्रण हेतु कम दाब पर विलयन का आसवन सावधानीपूर्वक कराकर किया जाता है। अवशेष को हिमशीतित (Frozen) करके शुद्ध हाइड्रोजन परॉक्साइड प्राप्त की जाती है।

9.7.2 भौतिक गुण

शुद्ध अवस्था में हाइड्रोजन परॉक्साइड लगभग रंगहीन (अति हलका नीला) द्रव है। इसके मुख्य भौतिक गुण सारणी 9.4 में दिए गए हैं।

हाइड्रोजन परॉक्साइड जल के प्रत्येक अनुपात के साथ मिश्रणीय है। यह हाइड्रेट $H_2O_2.H_2O$ (क्वथनांक 221K) बना लेता है। बाजार में उपलब्ध 30 प्रतिशत सांद्रता वाले हाइड्रोजन परॉक्साइड विलयन की आयतन सांद्रता (Volume strength) '100 आयतन' होती है। '100 आयतन' H_2O_2 सांद्रता से अभिप्राय यह है कि 1mL H_2O_2 विलयन के पूर्ण अपघटन के फलस्वरूप मानक ताप तथा दाब पर 100 mL ऑक्सीजन मुक्त होती है। बाजार में यह '10 आयतन' के रूप में बेचा जाता है, अर्थात् इसकी सांद्रता 3 प्रतिशत होती है।

उदाहरण 9.5

10 आयतन H_2O_2 विलयन की सामर्थ्य परिकलित करें।

हल

H_2O_2 के '10 आयतन विलयन' का अर्थ है कि H_2O_2 के इस विलयन का 1 लिटर मानक ताप एवं दाब पर 10 लिटर ऑक्सीजन देगा–

$$2H_2O_2(l) \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$$

$2 \times 34g$ STP पर 22.4 L at

68 g

उपरोक्त समीकरण के आधार पर 68 ग्राम H_2O_2 से मानक ताप एवं दाब पर 22.7 L O_2 प्राप्त होगी। मानक ताप एवं दाब पर 10L लिटर O_2 उत्पन्न करने के लिए H_2O_2 आवश्यक मात्रा होगी–

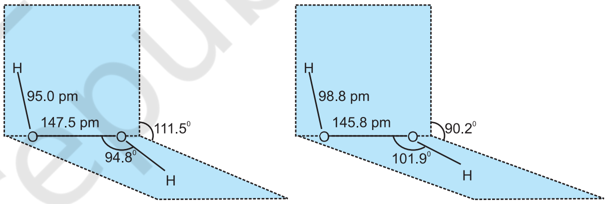
$$\frac{68 \times 10}{22.7} g = 29.9\ g = 30\ g\ H_2O_2$$

अत: 10 आयतन H_2O_2 की सामर्थ्य = 30.0 g/L है।

यानी 3% H_2O_2 विलयन है।

9.7.3 संरचना

हाइड्रोजन परॉक्साइड की संरचना असमतलीय होती है। गैसीय प्रावस्था तथा ठोस प्रावस्था में इसकी आण्विक संरचना को चित्र 9.3 में दर्शाया गया है।



(क) गैस प्रावस्था   (ख) ठोस प्रावस्था

चित्र 9.3 (क) गैसीय प्रावस्था में H_2O_2 की संरचना द्वितल कोण 111.5° है।

(ख) ठोस प्रावस्था में 110 K ताप पर H_2O_2 की संरचना द्वितल कोण 90.2° है।

9.7.4 रासायनिक गुण

अम्लीय तथा क्षारीय–दोनों माध्यम में हाइड्रोजन परॉक्साइड अपचायक तथा ऑक्सीकारक, दोनों कार्य करता है। कुछ सरल अभिक्रियाओं का वर्णन नीचे किया जा रहा है–

सारणी 9.4 हाइड्रोजन परॉक्साइड के भौतिक गुण

गलनांक/K	272.4	घनत्व (द्रव 298 K)/gcm^{-3}	1.44
क्वथनांक/K	423.0	श्यानता (290K)/Centipoise	1.25
वाष्प-दाब (298K)/mmHg	1.9	परावैद्युतांक (298K)/$C^2/N.m^2$	70.7
घनत्व (268.5K पर ठोस)/gcm^{-3}	1.64	विद्युत् चालकता (298K)/$\Omega^{-1}\ cm^{-1}$	5.1×10^{-8}

© NCERT not to be republished

(i) अम्लीय माध्यम में H_2O_2 ऑक्सीकारक के रूप में–

$$2Fe^{2+}(aq) + 2H^+(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l)$$

$$PbS(s) + 4H_2O_2(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 4H_2O(l)$$

(ii) अम्लीय माध्यम में H_2O_2 अपचायक के रूप में–

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2$$

$$HOCl + H_2O_2 \rightarrow H_3O^+ + Cl^- + O_2$$

(iii) क्षारीय माध्यम में H_2O_2 ऑक्सीकारक के रूप में–

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2OH^-$$

$$Mn^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Mn^{4+} + 2OH^-$$

(iv) क्षारीय माध्यम में H_2O_2 अपचायक के रूप में–

$$I_2 + H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2I^- + 2H_2O + O_2$$

$$2MnO_4^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O + 2OH^-$$

9.7.5 भंडारण

प्रकाश के मंद प्रभाव से H_2O_2 अपघटित हो जाता है।

$$2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

धातुओं की सतह तथा क्षार की सूक्ष्म मात्रा (जो काँच में निहित रहती है) की उपस्थिति के कारण उपरोक्त अभिक्रिया उत्प्रेरित होती है। अतः इसे मोम के स्तर से युक्त काँच या प्लास्टिक पात्रों में अँधेरे में रखा जाता है। यूरिया एक स्थायीकारी के रूप में मिलाया जाता है। इसे धूल के कण से दूर रखा जाता है, क्योंकि धूल हाइड्रोजन परॉक्साइड के विस्फोटी अपघटन को प्रेरित कर देती है।

9.7.6 उपयोग

H_2O_2 के बृहद् रूप में उपयोग के कारण इसके औद्योगिक उत्पादन में वृद्धि होती जा रही है। इसके कुछ उपयोग नीचे दिए जा रहे हैं–

(i) दैनिक जीवन में इसका उपयोग मंद कीटनाशी तथा बालों के विरंजन के रूप में किया जाता है। पूतिरोधी (Antiseptic) के रूप में यह बाजार में 'परहाइड्रॉल' (Perhydrol) नाम से बेचा जाता है।

(ii) इसका उपयोग सोडियम परबोरेट तथा सोडियम परकार्बोनेट के निर्माण में किया जाता है, जो उच्च कोटि के अपमार्जकों के लिए उपयोगी है।

(iii) इसका उपयोग हाइड्रोक्यूनोन, टार्टरिक अम्ल, खाद्य-उत्पादों तथा औषधियों (सिफैलोस्पोरिन) के संश्लेषण में किया जाता है।

(iv) उद्योगों में H_2O_2 का उपयोग वस्त्रों, कागज की लुगदी, चमड़ा, तेल, वसा आदि के विरंजन कारक (Bleaching Agent) के रूप में किया जाता है।

(v) आजकल H_2O_2 का उपयोग पर्यावरणीय (हरित) रसायन (उदाहरणस्वरूप–पर्यावरण-नियंत्रण में, घरेलू तथा औद्योगिक बहिस्राव (Effluents) उपचार में, सायनाइड के ऑक्सीकरण में, वाहित मल के लिए वायुजीवी दशाओं पुनर्स्थापन आदि) में किया जाता है।

9.8 भारी जल, D_2O

भारी जल विस्तृत रूप से नाभिकीय रिएक्टरों में न्यूटॉन मंदक के रूप में तथा विनिमय अभिक्रियाओं की क्रियाविधियों के अध्ययन में काम आता है। इसका उत्पादन जल के वैद्युत अपघटन द्वारा तथा उर्वरक उद्योगों में उपोत्पाद (By products) के रूप में होता है। भारी जल के भौतिक गुण सारणी 9.3 में दिए गए हैं। भारी जल का उपयोग ड्यूटीरियम के अनेक यौगिक बनाने के लिए किया जाता है। उदाहरणार्थ–

$$CaC_2 + 2D_2O \rightarrow C_2D_2 + Ca(OD)_2$$

$$SO_3 + D_2O \rightarrow D_2SO_4$$

$$Al_4C_3 + 12D_2O \rightarrow 3CD_4 + 4Al(OD)_3$$

9.9 डाइहाइड्रोजन ईंधन के रूप में

दहन में डाइहाइड्रोजन अधिक मात्रा में ऊष्मा मुक्त करती है। ईंधन (जैसे–हाइहाइड्रोजन, मेथैन, एल.पी.जी. आदि) की समान आण्विक मात्रा, द्रव्यमान तथा आयतन के दहन से मुक्त ऊर्जा के आँकड़े सारणी 9.5 में दर्शाए गए हैं।

इस सारणी से स्पष्ट है कि डाइहाइड्रोजन, पेट्रोल के (समान द्रव्यमान की) तुलना में तीनगुना अधिक ऊर्जा मुक्त कर सकती है, हालाँकि डाइहाइड्रोजन के दहन में प्रदूषक पेट्रोल से कम होते हैं। केवल डाइनाइट्रोजन के ऑक्साइड ही प्रदूषक होंगे। (डाइहाइड्रोजन के साथ डाइनाइट्रोजन की अशुद्धि के रूप में उपस्थिति के कारण) गैस सिलेंडर में थोड़ी मात्रा में जल अंतःक्षिप्त (Inject) करने पर डाइनाइट्रोजन तथा डाइऑक्सीजन की अभिक्रिया नहीं हो पाती, हालाँकि पात्र (जिसमें डाइहाइड्रोजन रखी जाती है) के द्रव्यमान का भी ध्यान रखना चाहिए। संपीडित डाइहाइड्रोजन के एक सिलिंडर का भार समान ऊर्जा वाले पेट्रोल

© NCERT not to be republished

सारणी 9.5 विभिन्न ईंधनों द्वारा दहन से मुक्त ऊर्जा मोल, द्रव्यमान तथा आयतन में

दहन से मुक्त हुई ऊर्जा kJ में	डाइहाइड्रोजन (गैसीय प्रावस्था)	डाइहाइड्रोजन (द्रव-प्रावस्था)	एल.पी.जी.	मेथैन गैस	ऑक्टेन (द्रव-अवस्था)
प्रति मोल	286	285	2220	880	5511
प्रति ग्राम	143	142	50	53	47
प्रति लिटर	12	9968	25590	35	34005

टैंक से लगभग 30 गुना अधिक होता। डाइहाइड्रोजन को 20 K पर ठंडा कर द्रवित भी किया जा सकता है। इसके लिए महँगे रोधी टैंकों की आवश्यकता पड़ती है। भिन्न-भिन्न धातुओं, जैसे– $NaNi_5$, Ti–TiH_2, Mg–MgH_2 आदि के टैंकों का प्रयोग डाइहाइड्रोजन की कम मात्रा का भंडारण करने हेतु किया जाता है। इन सीमाओं ने शोधकर्त्ताओं को डाइहाइड्रोजन के सफल प्रयोग की वैकल्पिक तकनीकों की खोज करने के लिए प्रोत्साहित किया है।

इस संदर्भ में भावी विकल्प **'हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था'** है। हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था का मूल सिद्धांत ऊर्जा का द्रव हाइड्रोजन अथवा गैसीय हाइड्रोजन के रूप में अभिगमन तथा भंडारण है। हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था का मुख्य ध्येय तथा लाभ-ऊर्जा का संचरण विद्युत्-ऊर्जा के रूप में न होकर हाइड्रोजन के रूप में होना है। हमारे देश में पहली बार अक्तूबर, 2005 में आरंभ परियोजना में डाइहाइड्रोजन स्वचालित वाहनों के ईंधन के रूप में प्रयुक्त किया गया। प्रारंभ में चौपहिया वाहन के लिए 5 प्रतिशत डाइहाइड्रोजन मिश्रित CNG को प्रयोग किया गया। बाद में डाइहाइड्रोजन की प्रतिशतता धीरे-धीरे अनुकूलतम स्तर तक बढ़ाई जाएगी।

आजकल डाहहाइड्रोजन का उपयोग ईंधन सेलों में विद्युत्-उत्पादन के लिए किया जाता है। ऐसी आशा की जाती है कि आर्थिक रूप से व्यवहार्य तथा डाइहाइड्रोजन के सुरक्षित स्रोत का पता आने वाले वर्षों में लग सकेगा तथा उसका उपयोग ऊर्जा के रूप में हो सकेगा।

सारांश

हाइड्रोजन केवल एक इलेक्ट्रॉन से युक्त सबसे हलका परमाणु है। यह इलेक्ट्रॉन को परित्याग कर मूल कण प्रोट्रॉन बनाता है। यह इसका विशिष्ट व्यवहार है। इसके तीन समस्थानिक प्रोटियम (^1_1H), ड्यूटीरियम (D या ^2_1H), ट्राइटियम (T या ^3_1H) हैं। इन तीनों में केवल ट्राइटियम रेडियोसक्रिय हैं। क्षार धातुओं तथा हैलोजेन में समानताओं के बावजूद इसके विशिष्ट गुणों के कारण आवर्त्त सारणी में पृथक् स्थान दिया गया है।

ब्रह्मांड में हाइड्रोजन अतिबहुल तत्व है। मुक्त अवस्था में यह पृथ्वी के वायुमंडल में नहीं पाया जाता, हालाँकि संयुक्त अवस्था में पृथ्वी की सतह पर अतिबहुल्य तत्वों के क्रम में हाइड्रोजन का स्थान तीसरा है।

शैल रसायनों से भाप अंगार सृति अभिक्रिया (Water gas shift reaction) द्वारा डाइहाइड्रोजन का औद्योगिक उत्पादन किया जाता है। यह लवणी जल के विद्युत्-अपघटन में सह-उत्पादन के रूप में प्राप्त होता है। डाइहाइड्रोजन H–H एकलबंध वियोजन एन्थैल्पी (435.88kJ mol^{-1}) तत्वों के दो परमाणुओं के मध्य एकल बंध के लिए अधिकतम है। इस गुण के आधार पर डाइहाइड्रोजन का उपयोग परमाण्विय टॉर्च (Atomic torch) में किया जाता है। फलस्वरूप तापमान ~4000K तक पहुँच जाता है, जो उच्च गलनांक वाले धातुओं की वेल्डिंग के लिए उपयुक्त होती है।

कक्ष ताप पर डाइहाइड्रोजन उच्च वियोजन एन्थैल्पी के कारण अक्रिय होती है। यह लगभग सभी तत्वों के साथ उपयुक्त परिस्थितियों में संयुक्त होकर हाइड्राइड बनाता है। सभी हाइड्राइडों को तीन श्रेणियों–आयनिक या लवणीय (Saline) हाइड्राइड, सहसंयोजक या आण्विक हाइड्राइड तथा धात्विक या अरससमीकरणमितीय हाइड्राइड में वर्गीकृत किया गया है। अन्य हाइड्राइड बनाने के लिए क्षार-धातु हाइड्राइड उपयुक्त अभिकर्मक हैं। आण्विक हाइड्राइड (उदाहरणस्वरूप B_2H_6, CH_4, NH_3, H_2O) का दैनिक जीवन में अत्यधिक महत्त्व है। धात्विक हाइड्राइडों का उपयोग डाइहाइड्रोजन के अतिशुद्धिकरण (Ultrapurification) तथा डाइहाइड्रोजन-संग्रह हेतु माध्यम (Medium) के रूप में होता है।

© NCERT not to be republished

डाइहाइड्रोजन से हाइड्रोजन हैलाइड, जल, अमोनिया मेथेनॉल, वनस्पति घी आदि महत्त्वपूर्ण यौगिकों का विरचन अपचयन अभिक्रियाओं द्वारा होता है। धातुकर्मीय अभिक्रियाओं में यह धात्विक ऑक्साइड को धातु में अपचयित करता है। अंतरिक्ष-अनुसंधान में डाइहाइड्रोजन का उपयोग रॉकेट ईंधन के रूप में होता है। वस्तुत: भविष्य में डाइहाइड्रोजन का उपयोग प्रदूषणमुक्त ईंधन के रूप में महत्त्वपूर्ण होगा **(हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था)।**

जल अति सामान्य, बहुतायत तथा आसानी से उपलब्ध पदार्थ है। रासायनिक एवं जैविक दृष्टिकोण से यह अतिमहत्त्वपूर्ण है। द्रव-अवस्था से ठोस अवस्था तथा द्रव अवस्था का गैसीय अवस्था में इसका रूपांतरण सरल है, जो जीवमंडल में महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाता है। जल के अणु की बंकित संरचना के कारण अत्यधिक ध्रुवीय प्रकृति होती है, जिससे जल बर्फ में सबसे ज्यादा एवं जलवाष्प में सबसे कम हाइड्रोजन बंधन के लिए उत्तरदायी है। जल (क) ध्रुवीय प्रकृति के आधार पर यह आयनिक तथा आंशिक आयनिक यौगिकों में उत्तम विलायक के रूप में व्यवहार करता है (ख) एक उभयधर्मी (अम्ल अथवा क्षार) पदार्थ के रूप में व्यवहार करता है तथा (ग) यह कई प्रकार के हाइड्रेट बनाता है। जल में अनेक लवणों की अधिक मात्रा घुलने से जल कठोर हो जाता है, जो व्यापारिक महत्त्व के लिए हानिकारक है। जल की अस्थायी तथा स्थायी कठोरता जीओलाइट और संश्लेषित आयन विनिमयकों का उपयोग करके दूर की जाती है।

भारी जल D_2O एक अन्य महत्त्वपूर्ण यौगिक है, जिसका निर्माण साधारण जल के विद्युत्-अपघटन द्वारा किया जाता है। इसका उपयोग नाभिकीय रिएक्टरों में मंदक के रूप में किया जाता है।

हाइड्रोजन परॉक्साइड H_2O_2 की असमतलीय संरचना होती है। इसका उपयोग औद्योगिक विरंजन, औषधि, प्रदूषण-नियंत्रण, औद्योगिक तथा घरेलू बहिस्राव उपचार में बृहद् रूप से किया जाता है।

अभ्यास

9.1 हाइड्रोजन के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर आवर्त सारणी में इसकी स्थिति को युक्तिसंगत ठहराइए।

9.2 हाइड्रोजन के समस्थानिकों के नाम लिखिए तथा बताइए कि इन समस्थानिकों का द्रव्यमान अनुपात क्या है।

9.3 सामान्य परिस्थितियों में हाइड्रोजन एक परमाण्विक की अपेक्षा द्विपरमाण्विक रूप में क्यों पाया जाता है?

9.4 'कोल गैसीकरण' से प्राप्त डाइहाइड्रोजन का उत्पादन कैसे बढ़ाया जा सकता है?

9.5 विद्युत्-अपघटन विधि द्वारा डाइहाइड्रोजन बृहद् स्तर पर किस प्रकार बनाई जा सकती है? इस प्रक्रम में वैद्युत-अपघट्य की क्या भूमिका है?

9.6 निम्नलिखित समीकरणों को पूरा कीजिए–

(i) $H_2(g) + M_mO_o(s) \xrightarrow{\Delta}$

(ii) $CO(g) + H_2(g) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{\Delta}$

(iii) $C_3H_8(g) + 3H_2O(g) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{\Delta}$

(iv) $Zn(s) + NaOH(aq) \xrightarrow{\text{ऊष्मा}}$

9.7 डाइहाड्रोजन की अभिक्रियाशीलता के पदों में H–H बंध की उच्च एन्थैल्पी के परिणामों की विवेचना कीजिए।

9.8 हाइड्रोजन के (i) इलेक्ट्रॉन न्यून, (ii) इलेक्ट्रॉन परिशुद्ध तथा (iii) इलेक्ट्रॉन समृद्ध यौगिकों से आप क्या समझते हैं? उदाहरणों द्वारा समझाइए।

9.9 संरचना एवं रासायनिक अभिक्रियाओं के आधार पर बताइए कि इलेक्ट्रॉन न्यून हाइड्राइड के कौन-कौन से अभिलक्षण होते हैं।

© NCERT not to be republished

9.10 क्या आप आशा करते हैं कि (C_nH_{2n+2}) कार्बनिक हाइड्राइड लूइस अम्ल या क्षार की भाँति कार्य करेंगे? अपने उत्तर को युक्तिसंगत ठहराइए।

9.11 अरससमीकरणमितीय हाइड्राइड (Non stochiometric hydride) से आप क्या समझते हैं? क्या आप क्षारीय धातुओं से ऐसे यौगिकों की आशा करते हैं? अपने उत्तर को न्यायसंगत ठहराइए।

9.12 हाइड्रोजन भंडारण के लिए धात्विक हाइड्राइड किस प्रकार उपयोगी है? समझाइए।

9.13 कर्तन और वेल्डिंग में परमाण्विय हाइड्रोजन अथवा ऑक्सी हाइड्रोजन टॉर्च किस प्रकार कार्य करती है? समझाइए।

9.14 NH_3, H_2O तथा HF में से किसका हाइड्रोजन बंध का परिमाण उच्चतम अपेक्षित है और क्यों?

9.15 लवणीय हाइड्राइड जल के साथ प्रबल अभिक्रिया करके आग उत्पन्न करती है। क्या इसमें CO_2 (जो एक सुपरिचित अग्निशामक है) का उपयोग हम कर सकते हैं? समझाइए।

9.16 निम्नलिखित को व्यवस्थित कीजिए–

(i) CaH_2, BeH_2 तथा TiH_2 को उनकी बढ़ती हुई विद्युत्चालकता के क्रम में।

(ii) LiH, NaH तथा CsH आयनिक गुण के बढ़ते हुए क्रम में।

(iii) H–H, D–D तथा F–F को उनके बंध-वियोजन एन्थैल्पी के बढ़ते हुए क्रम में।

(iv) NaH, MgH_2 तथा H_2O को बढ़ते हुए अपचायक गुण के क्रम में।

9.17 H_2O तथा H_2O_2 की संरचनाओं की तुलना कीजिए।

9.18 जल के स्वत: प्रोटोनीकरण से आप क्या समझते हैं? इसका क्या महत्त्व है?

9.19 F_2 के साथ जल की अभिक्रिया में ऑक्सीकरण तथा अपचयन के पदों पर विचार कीजिए एवं बताइए कि कौन सी स्पीशीज़ ऑक्सीकृत/अपचयित होती है।

9.20 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए–

(i) $PbS(s) + H_2O_2(aq) \rightarrow$

(ii) $MnO_4^-(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow$

(iii) $CaO(s) + H_2O(g) \rightarrow$

(iv) $AlCl_3(g) + H_2O(l) \rightarrow$

(v) $Ca_3N_2(s) + H_2O(l) \rightarrow$

उपरोक्त को (क) जल-अपघटन, (ख) अपचयोपचय (Redox) तथा (ग) जलयोजन अभिक्रियाओं में वर्गीकृत कीजिए।

9.21 बर्फ के साधारण रूप की संरचना का उल्लेख कीजिए।

9.22 जल की अस्थायी एवं स्थायी कठोरता के क्या कारण हैं? वर्णन कीजिए।

9.23 संश्लेषित आयन विनिमयक विधि द्वारा कठोर जल के मृदुकरण के सिद्धांत एवं विधि की विवेचना कीजिए।

9.24 जल के उभयधर्मी स्वभाव को दर्शाने वाले रासायनिक समीकरण लिखिए।

9.25 हाइड्रोजन परॉक्साइड के ऑक्सीकारक एवं अपचायक रूप को अभिक्रियाओं द्वारा समझाइए।

9.26 विखनिजित जल से क्या अभिक्रिया है? यह कैसे प्राप्त किया जा सकता है?

9.27 क्या विखनिजित या आसुत जल पेय-प्रयोजनों में उपयोगी है? यदि नहीं, तो इसे उपयोगी कैसे बनाया जा सकता है?

9.28 जीवमंडल एवं जैव प्रणालियों में जल की उपादेयता को समझाइए।

© NCERT not to be republished

9.29 जल का कौन सा गुण इसे विलायक के रूप में उपयोगी बनाता है? यह किस प्रकार के यौगिक- (i) घोल सकता है और (ii) जल-अपघटन कर सकता है?

9.30 H_2O एवं D_2O के गुणों को जानते हुए क्या आप मानते हैं कि D_2O का उपयोग पेय-प्रयोजनों के रूप में लाया जा सकता है?

9.31 'जल-अपघटन' (Hydrolysis) तथा 'जलयोजन' (Hydration) पदों में क्या अंतर है?

9.32 लवणीय हाइड्राइड किस प्रकार कार्बनिक यौगिकों से अति सूक्ष्म जल की मात्रा को हटा सकते हैं?

9.33 परमाणु क्रमांक 15, 19, 23 तथा 44 वाले तत्व यदि डाइहाइड्रोजन से अभिक्रिया कर हाइड्राइड बनाते हैं, तो उनकी प्रकृति से आप क्या आशा करेंगे? जल के प्रति इनके व्यवहार की तुलना कीजिए।

9.34 जब ऐलुमिनियम (III) क्लोराइड एवं पोटैशियम क्लोराइड को अलग-अलग (i) सामान्य जल, (ii) अम्लीय जल एवं (iii) क्षारीय जल से अभिकृत कराया जाएगा, तो आप किन-किन विभिन्न उत्पादों की आशा करेंगे? जहाँ आवश्यक हो, वहाँ रासायनिक समीकरण दीजिए।

9.35 H_2O_2 विरंजन कारक के रूप में कैसे व्यवहार करता है? लिखिए।

9.36 निम्नलिखित पदों से आप क्या समझते हैं?

(i) हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था, (ii) हाइड्रोजनीकरण, (iii) सिन्गैस, (iv) भाप अंगार गैस सृति अभिक्रिया तथा (v) ईंधन सेल।

© NCERT not to be republished

11085CH10

एकक 10

s-ब्लॉक तत्त्व

THE *s*-BLOCK ELEMENT

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- क्षार-धातुओं एवं उनके यौगिकों के सामान्य अभिलक्षणों की व्याख्या कर सकेंगे;
- क्षारीय मृदा-धातुओं एवं उनके यौगिकों के सामान्य अभिलक्षणों को समझ सकेंगे;
- पोर्टलैंड सीमेन्ट सहित सोडियम एवं कैल्सियम के महत्त्वपूर्ण यौगिकों के निर्माण, गुणों एवं उपयोगों का वर्णन कर सकेंगे;
- सोडियम, पोटैशियम, मैग्नीशियम व कैल्सियम की जैव महत्ता के बारे में जान सकेंगे।

"क्षार एवं क्षारीय मृदा धातु-समूहों के प्रथम तत्त्व इन समूहों के अन्य तत्त्वों से कई गुणों में भिन्न होते हैं।"

आवर्त सारणी में *s*-ब्लॉक के तत्त्व वे तत्त्व हैं। जिनमें अंतिम इलेक्ट्रॉन बाह्यतम *s*-कक्षक में जाता है। चूँकि *s*-कक्षक में अधिकतम दो ही इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं, अत: केवल दो ही वर्ग (1 तथा 2) *s*-ब्लॉक तत्त्वों के अंतर्गत आते हैं। प्रथम वर्ग के तत्त्व हैं– लीथियम (Li), सोडियम (Na), पोटैशियम (K), रूबीडियम (Rb), सीज़ियम (Cs) एवं फ्रेन्सियम (Fr)। सामान्य रूप से ये तत्त्व क्षार धातुओं के रूप में जाने जाते हैं। चूँकि ये जल के साथ अभिक्रिया करके क्षारीय प्रकृति के हाइड्रॉक्साइड बनाते हैं, इसलिए इन्हें 'क्षार धातुएं' कहते हैं। द्वितीय वर्ग के तत्त्व हैं– बेरीलियम (Be), मैग्नीशियम (Mg), कैल्सियम (Ca), स्ट्रॉन्शियम (Sr), बेरियम (Ba) एवं रेडियम (Ra)। बेरीलियम के अतिरिक्त शेष तत्त्व क्षारीय मृदा धातुओं के नाम से जाने जाते हैं। चूँकि इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड की प्रकृति क्षारीय होती है एवं ये ऑक्साइड सामान्यत: भू-पर्पटी* (Earth-Crust) में मिलते हैं, इसलिए इन्हें 'क्षारीय मृदा धातु' कहते हैं।

क्षार धातुओं में सोडियम एवं पोटैशियम प्रचुर मात्रा में मिलते हैं, जबकि लीथियम, रूबीडियम एवं सीज़ियम अल्प मात्रा में पाए जाते हैं। फ्रेन्सियम एक अति रेडियो सक्रिय तत्त्व है (सारणी 10.1)। फ्रेन्सियम के अधिकतम दीर्घ आयु वाले समस्थानिक ^{223}Fr की अर्ध आयु मात्र 21 मिनट है। क्षारीय मृदा धातुओं की भू-पर्पटी में उपस्थिति के आधार पर कैल्सियम तथा मैग्नीशियम का स्थान क्रमश: पाँचवाँ तथा छठवाँ है। स्ट्रॉन्शियम एवं बेरियम की उपलब्धता बहुत कम है। बेरीलियम एक दुर्लभ धातु है, जबकि रेडियम की मात्रा आग्नेय शैल⁺ में केवल 10^{-10} प्रतिशत है (सारणी 10.2)।

क्षार धातुओं का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [उत्कृष्ट गैस]ns^1 तथा क्षारीय मृदा-धातुओं का विन्यास [उत्कृष्ट गैस]ns^2 है। लीथियम एवं बेरीलियम, जो क्रमश: वर्ग 1 व वर्ग 2 के प्रथम तत्त्व हैं, के कुछ गुण इन वर्गों के अन्य तत्त्वों से भिन्न होते हैं। इस असंगत व्यवहार के कारण दोनों तत्त्व अपने ठीक आगे

* पृथ्वी सतह पर पतली चट्टानी सतह भू-पर्पटी कहलाती है। + मेग्मा (पिघली हुई चट्टान) के शीतलन से बनी कठोर चट्टान।

© NCERT not to be republished

वाले वर्ग के दूसरे तत्त्वों से गुणों में समानताएँ प्रदर्शित करते हैं। लीथियम के बहुत से गुण मैग्नीशियम तथा बेरीलियम के बहुत से गुण ऐलुमीनियम के गुणों के समान हैं। इस प्रकार की विकर्ण समानताएँ आवर्त सारणी में विकर्ण संबंध (Diagonal Relationship) के रूप में संदर्भित की जाती हैं। तत्त्वों के आयनिक आकार या उनके आवेश/त्रिज्या अनुपात का समान होना ही विकर्ण संबंध का मुख्य आधार है।

एकल संयोजी सोडियम तथा पोटैशियम आयन एवं द्विसंयोजी मैग्नीशियम और कैल्सियम आयन जैव तरलों में बहुतायत में पाए जाते हैं। ये आयन जैवीय क्रियाओं, जैसे– आयन का संतुलन (Maintenance Of Ion Balance) और शिरा आवेग संचरण (Nerve-impulse Conduction) आदि में महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं।

10.1 वर्ग 1 के तत्त्व : क्षार-धातुएं

क्षार धातुओं के रासायनिक तथा भौतिक गुणों में परमाणु-क्रमांक के साथ एक नियमित प्रवृत्ति पाई जाती है। इन तत्त्वों के परमाण्वीय, भौतिक तथा रासायनिक गुणों का विवेचन यहाँ किया जा रहा है।

10.1.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

सभी क्षार धातुओं के तत्त्वों में एक संयोजी इलेक्ट्रॉन होता है तथा अंतिम दूसरे कोश की उत्कृष्ट गैस की संरचना होती है (सारणी 10.1)। इन तत्त्वों के बाह्यतम कोश में उपस्थित s-इलेक्ट्रॉन को आसानी से त्यागने के कारण ये अत्यधिक धनविद्युतीय तत्त्व एक संयोजी आयन M^+ देते हैं। अत: ये प्रकृति में मुक्त अवस्था में नहीं पाए जाते हैं।

तत्त्व	प्रतीक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
लीथियम	Li	$1s^2 2s^1$
सोडियम	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
पोटैशियम	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
रूबीडियम	Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$
सीज़ियम	Cs	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ $4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$ या $[Xe]6s^1$
फ्रेन्सियम	Fr	$[Rn]7s^1$

10.1.2 परमाणु तथा आयनी त्रिज्या

क्षार धातुओं के परमाणुओं का आकार आवर्त सारणी के किसी विशेष आवर्त में सर्वाधिक होता है। परमाणु-क्रमांक में वृद्धि होने के साथ-साथ परमाणु का आकार बढ़ता जाता है। एक संयोजी आयन (M^+) का आकार उसके जनक परमाणु के आकार की तुलना में कम होता है। क्षार धातुओं की परमाणु तथा आयनी त्रिज्या वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर बढ़ती जाती है, अर्थात् इनका आकार Li से Cs तक बढ़ता है।

10.1.3 आयनन एन्थैल्पी

क्षार धातुओं के आयनन एन्थैल्पी का मान बहुत कम होता है। यह वर्ग में लीथियम से सीज़ियम की ओर नीचे जाने पर कम होता जाता है। इसका कारण यह है कि बढ़ते हुए नाभिकीय आवेश की तुलना में बढ़ते हुए परमाणु-आकार का प्रभाव अधिक हो जाता है तथा बाह्यतम इलेक्ट्रॉन नाभिकीय आवेश द्वारा भली-भाँति परिरक्षित होते हैं।

10.1.4 जलयोजन एन्थैल्पी

क्षार धातुओं की जलयोजन एन्थैल्पी आयनिक आकार के बढ़ने पर घटती जाती है।

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$$

Li की जलयोजन की मात्रा अधिकतम होती है, इसीलिए लीथियम के अधिकांश लवण (उदाहरणार्थ– $LiCl.2H_2O$) जलयोजित होते हैं।

10.1.5 भौतिक गुण

क्षार धातुएं बहुत ही नरम, हलकी तथा चाँदी के समान श्वेत होती हैं। बड़ा आकार होने के कारण इनका घनत्व कम होता है, जो लीथियम से सीज़ियम की ओर नीचे जाने पर कम होता जाता है, यद्यपि पोटैशियम धातु सोडियम की तुलना में हलका होता है। क्षार धातुओं के गलनांक एवं क्वथनांक कम होते हैं, जो इन धातुओं के मात्र एक संयोजी इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण इनके बीच दुर्बल धात्विक बंध को दर्शाते हैं। क्षार धातुएं तथा इनके लवण ऑक्सीकारक ज्वाला को अभिलाक्षणिक रंग प्रदान करते हैं। इसका कारण यह है कि ज्वाला की ऊष्मा इनके बाह्यतम इलेक्ट्रॉन को उच्च ऊर्जा-स्तर पर उत्तेजित कर देती है। जब ये इलेक्ट्रॉन पुन: अपनी तलस्थ अवस्था में आता है, तो स्पेक्ट्रम के दृश्य क्षेत्र में विकिरण उत्सर्जन के कारण ज्वाला को रंग प्रदान करता है। ऑक्सीकारक ज्वाला को मिले रंग इस सारणी में दर्शाए गए हैं–

धातु	Li	Na	K	Rb	Cs
रंग	किरमिजी लाल	पीला	बैंगनी	लाल बैंगनी	नीला
λ/nm	670.8	589.2	766.5	780.0	455.5

अत: क्षार धातुओं को इनके ज्वाला-परीक्षण के द्वारा पहचाना जा सकता है तथा इनकी सांद्रता का निर्धारण ज्वाला-प्रकाशमापी (फ्लेम फोटोमीट्री) अथवा परमाण्वीय अवशोषण स्पेक्ट्रोमिती (एटॉमिक ऐब्जॉर्ब्शन स्पेक्ट्रोस्कोपी) द्वारा किया जा

© NCERT not to be republished

सकता है। इन तत्त्वों को जब प्रकाश द्वारा विकरित किया जाता है, तब प्रकाश-अवशोषण के कारण ये इलेक्ट्रॉन का परित्याग करते हैं। इसी गुण के कारण सीजियम तथा पोटैशियम का प्रयोग प्रकाश-विद्युत् सेल में इलेक्ट्रोड के रूप में किया जाता है।

10.1.6 रासायनिक गुण

बड़े आकार तथा कम आयनन एन्थैल्पी के कारण धातुएं अत्यधिक क्रियाशील होती हैं। इनकी क्रियाशीलता वर्ग में ऊपर से नीचे क्रमशः बढ़ती जाती है।

(i) वायु के साथ अभिक्रियाशीलता : क्षार धातुएं वायु की उपस्थिति में मलिन हो जाती हैं, क्योंकि वायु की उपस्थिति में इनपर ऑक्साइड तथा हाइड्रॉक्साइड की परत बन जाती है। ये ऑक्सीजन में तीव्रता से जलकर ऑक्साइड बनाती हैं। लीथियम और सोडियम क्रमशः मोनोऑक्साइड तथा परॉक्साइड का निर्माण करती हैं, जबकि अन्य धातुओं द्वारा सुपर ऑक्साइड आयन का निर्माण होता है। सुपर ऑक्साइड आयन O_2^- बड़े धनायनों, जैसे– K^+, Rb^+ तथा Cs^+ की उपस्थिति में स्थायी होता है।

$$4Li + O_2 \longrightarrow 2Li_2O \text{ (ऑक्साइड)}$$

$$2Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2 \text{ (परॉक्साइड)}$$

$$M + O_2 \longrightarrow MO_2 \text{ (सुपर ऑक्साइड)}$$

(M = K, Rb, Cs)

इन सभी ऑक्साइडों में क्षार की ऑक्सीकरण अवस्था +1 होती है। लीथियम अपवादस्वरूप वायु में उपस्थित नाइट्रोजन से अभिक्रिया करके नाइट्राइड, Li_3N बना लेता है। इस प्रकार लीथियम भिन्न स्वभाव दर्शाता है। क्षार धातुओं को वायु एवं जल के प्रति उनकी अति सक्रियता के कारण साधारणतया कैरोसिन में रखा जाता है।

उदाहरण 10.1

KO_2 में K की ऑक्सीकरण अवस्था क्या है?

हल

सुपर ऑक्साइड को O_2^- से दर्शाया जाता है। चूँकि यौगिक उदासीन है, अतः इसमें K की ऑक्सीकरण अवस्था +1 है।

सारणी 10.1 क्षार धातुओं के परमाण्विक एवं भौतिक गुण (Atomic and Physical Properties of the Alkali Metals)

गुण	लीथियम Li	सोडियम Na	पोटैशियम K	रूबीडियम Rb	सीजियम Cs	फ्रेन्सियम Fr
परमाणु-क्रमांक	3	11	19	37	55	87
परमाणु द्रव्यमान (g mol^{-1})	6.94	22.99	39.10	85.47	132.91	(223)
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	[He] $2s^1$	[Ne] $3S^1$	[Ar] $4s^1$	[Kr] $5s^1$	[Xe] $6s^1$	[Rn] $7s^1$
आयनन एन्थैल्पी/kJ mol^{-1}	520	496	419	403	376	~ 375
जलयोजन एन्थैल्पी/kJ mol^{-1}	–506	–406	–330	–310	–276	–
धात्विक त्रिज्या/pm	152	186	227	248	265	–
आयनी त्रिज्या M^+/pm	76	102	138	152	167	(180)
गलनांक/K	454	371	336	312	302	–
क्वथनांक/K	1615	1156	1032	961	944	–
घनत्व/g cm^{-3}	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90	–
मानक विभव $E^\ominus$/V (M^+/M) के लिए	–3.04	–2.714	–2.925	–2.930	–2.927	–
स्थलमंडल$^+$ में प्राप्ति	18*	2.27**	1.84**	78–12*	2–6*	~ 10^{-18}*

* ppm (Part per million), ** भारात्मक %, $^+$स्थलमंडल: पृथ्वी का बाह्यतल; इसकी पर्पटी तथा ऊपरी मेंटल का भाग।

© NCERT not to be republished

(ii) जल के साथ अभिक्रियाशीलता : क्षार धातुएं जल के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रॉक्साइड एवं डाइहाइड्रोजन बनाती हैं।

$$2M + 2H_2O \longrightarrow 2M^+ + 2OH^- + H_2$$

(M = क्षार धातु)

यद्यपि लीथियम के $E^\ominus$ का मान अधिकतम ऋणात्मक होता है, परंतु जल के साथ इसकी अभिक्रियाशीलता सोडियम की तुलना में कम है, जबकि सोडियम के $E^\ominus$ का मान अन्य क्षार धातुओं की अपेक्षा न्यून ऋणात्मक होता है। लीथियम के इस व्यवहार का कारण इसके छोटे आकार तथा अत्यधिक जलयोजन ऊर्जा का होना है। अन्य क्षार धातुएं जल के साथ विस्फोटी अभिक्रिया करती हैं।

ये क्षार धातुएं प्रोटॉनदाता (जैसे–ऐल्कोहॉल, गैसीय अमोनिया, ऐल्काइन आदि) से भी अभिक्रियाएं करती हैं।

(iii) डाइहाइड्रोजन से अभिक्रियाशीलता : लगभग 673K (लीथियम के लिए 1073K) पर क्षार धातुएं डाइहाइड्रोजन से अभिक्रिया कर हाइड्राइड बनाती हैं। सभी क्षार धातुओं के हाइड्राइड ठोस एवं आयनिक होते हैं। इन हाइड्राइडों के गलनांक उच्च होते हैं।

$$2M + H_2 \longrightarrow 2M^+H^-$$

(iv) हैलोजन से अभिक्रियाशीलता : क्षार धातुएं हैलोजन से शीघ्र प्रबल अभिक्रिया करके आयनिक हैलाइड M^+X^- बनाती हैं, हालाँकि लीथियम के हैलाइड आंशिक रूप से सहसंयोजक होते हैं। इसका कारण लीथियम की उच्च ध्रुवण-क्षमता है। (धनायन के कारण ऋणायन के इलेक्ट्रॉन अभ्र का विकृत होना 'ध्रुवणता' कहलाता है।) लीथियम आयन का आकार छोटा है, अतः यह हैलाइड आयन के इलेक्ट्रॉन अभ्र को विकृत करने की अधिक क्षमता दर्शाता है। चूँकि बड़े आकार का ऋणायन आसानी से विकृत हो जाता है, इसलिए लीथियम आयोडाइड सहसंयोजक प्रकृति सबसे अधिक दर्शाते हैं।

(v) अपचायक प्रकृति : क्षार धातुएं प्रबल अपचायक के रूप में कार्य करती हैं, जिनमें लीथियम प्रबलतम एवं सोडियम दुर्बलतम अपचायक हैं (सारणी 10.1)। मानक इलेक्ट्रोड विभव ($E^\ominus$), जो अपचायक क्षमता का मापक है, संपूर्ण परिवर्तन का प्रतिनिधित्व करता है–

$$M(s) \longrightarrow M(g) \quad \text{ऊर्ध्वपातन एन्थैल्पी}$$

$$M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^- \quad \text{आयनन एन्थैल्पी}$$

$$M^+(g) + H_2O \longrightarrow M^+(aq) \quad \text{जलयोजन एन्थैल्पी}$$

लीथियम आयन का आकार छोटा होने के कारण इसकी जलयोजन एन्थैल्पी का मान अधिकतम होता है, जो इसके उच्च ऋणात्मक $E^\ominus$ मान तथा इसके प्रबल अपचायक होने की पुष्टि करता है।

उदाहरण 10.2

Cl_2/Cl^- के लिए $E^\ominus$ का मान +1.36, I_2/I^- के लिए + 0.53, Ag^+/Ag के लिए +0.79, Na^+/Na के लिए –2.71 एवं Li^+/Li के लिए –3.04 है। निम्नलिखित को उनकी घटती हुई अपचायक क्षमता के अनुसार व्यवस्थित कीजिए–

I^-, Ag, Cl^-, Li, Na

हल

क्रम इस प्रकार है : $Li > Na > I^- > Ag > Cl^-$

(vi) द्रव अमोनिया में विलयन : क्षार धातुएं द्रव अमोनिया में घुलनशील हैं। अमोनिया में इनके विलयन का रंग गहरा नीला होता है एवं विलयन प्रकृति में विद्युत् का सुचालक होता है–

$$M + (x + y)NH_3 \longrightarrow [M(NH_3)_x]^+ + [e(NH_3)_y]^-$$

विलयन का नीला रंग अमोनीकृत इलेक्ट्रॉनों के कारण होता है, जो दृश्यप्रकाश क्षेत्र की संगत ऊर्जा का अवशोषण करके विलयन को नीला रंग प्रदान करते हैं। अमोनीकृत विलयन अनुचुंबकीय (Paramagnetic) होता है, जो कुछ समय पड़े रहने पर हाइड्रोजन को मुक्त करता है। फलस्वरूप विलयन में ऐमाइड बनता है।

$$M^+_{(am)} + e^- + NH_3(l) \rightarrow MNH_{2(am)} + \tfrac{1}{2}H_2(g)$$

(जहाँ 'am' अमोनीकृत विलयन दर्शाता है।) सांद्र विलयन में नीला रंग ब्रॉन्ज रंग में बदल जाता है और विलयन प्रतिचुंबकीय (Diamagnetic) हो जाता है।

10.1.7 उपयोग

लीथियम का उपयोग महत्त्वपूर्ण मिश्रातुओं के निर्माण में होता है। उदाहरणार्थ–लैड के साथ यह श्वेत धातु (White metal) बनाता है, जिससे इंजन की बियरिंग बनाई जाती है। ऐलुमीनियम के साथ मिलकर लीथियम उच्च शक्ति का मिश्रातु बनाता है, जिसका उपयोग वायुयानों के निर्माण में होता है। मैग्नीशियम के साथ उसकी मिश्रातु का उपयोग कवच-प्लेट (Armour-

© NCERT not to be republished

plate) बनाने में तथा लीथियम का उपयोग ताप नाभिकीय अभिक्रियाओं के अतिरिक्त विद्युत् रासायनिक सेलों में भी होता है। सोडियम का उपयोग Na/Pb मिश्रातु में होता है, जो $PbEt_4$ तथा $PbMe_4$ के निर्माण के लिए आवश्यक है। इन कार्बलैड यौगिकों का उपयोग पूर्व में पेट्रोल में अपस्फोटरोधी (Antihknock) के रूप में होता था, परंतु अब अधिकतर वाहनों में सीसारहित (Lead-free) पेट्रोल का उपयोग होने लगा है। द्रव सोडियम धातु का उपयोग नाभिकीय रिऐक्टर में शीतलक (Coolant) के रूप में होता है। जैवीय क्रियाओं में पोटैशियम की महत्त्वपूर्ण भूमिका है। पोटैशियम क्लोराइड का उपयोग उर्वरक के रूप में तथा पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड का उपयोग मृदु साबुन के निर्माण में और कार्बन डाइऑक्साइड के अवशोषक के रूप में भी होता है। सीजियम का उपयोग प्रकाश वैद्युत् सेल (Photoelectric cells) में होता है।

10.2 क्षार धातुओं के यौगिकों के सामान्य अभिलक्षण

क्षार धातुओं के सभी यौगिक साधारणतया आयनिक प्रकृति के होते हैं। इनमें से कुछ यौगिकों के सामान्य अभिलक्षणों की विवेचना यहाँ की जा रही है।

10.2.1 ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड

वायु के आधिक्य में दहन करने पर लीथियम मुख्य रूप से मोनोऑक्साइड Li_2O (एवं कुछ परॉक्साइड Li_2O_2), सोडियम परॉक्साइड Na_2O_2 (एवं कुछ सुपर ऑक्साइड NaO_2 भी) बनाते हैं, जबकि पोटैशियम, रूबीडियम तथा सीजियम सुपर ऑक्साइड (MO_2) बनाते हैं। अनुकूल परिस्थितियों में M_2O, M_2O_2 एवं MO_2 शुद्ध रूप में बनाए जा सकते हैं। धातु-आयनों का आकार बढ़ने के साथ-साथ परॉक्साइडों तथा सुपर ऑक्साइडों के स्थायित्व में भी वृद्धि होती है। इसका कारण जालक ऊर्जा-प्रभाव (Lattice Energy Effect) के फलस्वरूप बड़े ऋणायनों का बड़े धनायनों द्वारा स्थायित्व प्रदान करना है। ये ऑक्साइड सरलतापूर्वक जल अपघटित होकर हाइड्रॉक्साइड में परिवर्तित हो जाते हैं।

$$M_2O + H_2O \longrightarrow 2M^+ + 2OH^-$$

$$M_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2M^+ + 2OH^- + H_2O_2$$

$$2MO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2M^+ + 2OH^- + H_2O_2 + O_2$$

शुद्ध अवस्था में ऑक्साइड एवं परॉक्साइड रंगहीन होते हैं, परंतु सुपर ऑक्साइड पीले या नारंगी रंग के होते हैं। सुपर ऑक्साइड भी अनुचुंबकीय (Paramagnetic) होते हैं। अकार्बनिक रसायन में सोडियम परॉक्साइड को ऑक्सीकारक के रूप में प्रयोग में लाया जाता है।

उदाहरण 10.3

KO_2 अनुचुंबकीय क्यों होता है?

हल

KO_2 तथा O_2^- में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन π^*2p आण्विक आर्बिटल में होने के कारण KO_2 अनुचुंबकीय होता है।

ऑक्साइड तथा जल-अभिक्रिया से प्राप्त हाइड्रॉक्साइड श्वेत क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। क्षार धातुओं के हाइड्रॉक्साइड प्रबलतम क्षारक होते हैं। ये जल में अत्यधिक ऊष्मा के उत्सर्जन के साथ आसानी से घुल जाते हैं। जल में इनके घुलने का कारण तीव्र जलयोजन है।

10.2.2 हैलाइड

क्षार धातुओं के हैलाइड, MX, (X = F, Cl, Br, I) उच्च गलनांक वाले रंगहीन, क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ होते हैं। इन्हें उपयुक्त ऑक्साइड, हाइड्रॉक्साइड या कार्बोनेट की हाइड्रोहेलिक अम्ल (HX) के साथ अभिक्रिया करके बनाया जा सकता है। इन सभी हैलाइडों की संभवन एन्थैल्पी उच्च ऋणात्मक होती है। क्षार धातुओं के फ्लुओराइडों के $\Delta_f H^\ominus$ का मान वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर कम ऋणात्मक होता जाता है, जबकि इन क्षार धातुओं के क्लोराइड, ब्रोमाइड तथा आयोडाइड के $\Delta_f H^\ominus$ का मान ठीक इससे विपरीत होता है। किसी धातु-विशेष के लिए $\Delta_f H^\ominus$ का मान फ्लुओराइड से आयोडाइड तक हमेशा कम ऋणात्मक होता जाता है।

गलनांक एवं क्वथनांक का क्रम हमेशा फ्लुओराइड > क्लोराइड > ब्रोमाइड > आयोडाइड के अनुसार होता है। ये सभी हैलाइड जल में घुलनशील होते हैं। जल में LiF की निम्न विलेयता इसकी उच्च जालक ऊर्जा (Latice Energy) के कारण तथा CsI की निम्न विलेयता Cs^+ तथा I^- की निम्न जलयोजन ऊर्जा (Hydration Energy) के कारण है। लीथियम के अन्य हैलाइड एथानॉल, ऐसीटोन और एथिल ऐसीटेट में घुलनशील हैं। LiCl पिरीडीन में भी घुलनशील हैं।

10.2.3 ऑक्सो-अम्लों के लवण

ऑक्सो-अम्ल वे होते हैं, जिनमें जिस परमाणु पर अम्लीय प्रोटॉन से युक्त हाइड्रॉक्सिल समूह होता है, उसी परमाणु पर

© NCERT not to be republished

ऑक्सो समूह जुड़ा रहता है। जैसे—कार्बोनिक अम्ल, H_2CO_3 $[OC(OH)_2]$ सल्फ्यूरिक अम्ल, H_2SO_4 $[O_2S(OH)_2]$ क्षार धातुएं—सभी ऑक्सो-अम्लों के साथ लवण बनाते हैं। ये साधारणतया जल में घुलनशील होते हैं तथा तापीय स्थायी होते हैं। इनके कार्बोनेटों (M_2CO_3) एवं हाइड्रोजन कार्बोनेटों $(MHCO_3)$ का तापीय स्थायित्व अत्यधिक होता है। चूँकि वर्ग में ऊपर से नीचे धनविद्युतीय स्वभाव बढ़ता है, अतः कार्बोनेटों एवं हाइड्रोजन कार्बोनेटों का स्थायित्व भी बढ़ता है। लीथियम कार्बोनेट ताप के प्रति अधिक स्थायी नहीं होता है। लीथियम का आकार छोटा होने के कारण यह बड़े ऋणापन CO_3^{2-} को ध्रुवित कर अधिक स्थायी Li_2O एवं CO_2 का विरचन करता है। इसके हाइड्रोजन कार्बोनेट का अस्तित्व ठोस अवस्था में नहीं होता है।

10.3 लीथियम का असंगत व्यवहार

निम्नलिखित कारणों से लीथियम का व्यवहार असंगत है— (क) इसके परमाणु एवं आयन (Li^+) का असामान्य छोटा आकार, (ख) उच्च ध्रुवण-क्षमता (अर्थात् आवेश/त्रिज्या अनुपात)। परिणामस्वरूप लीथियम यौगिकों की सहसंयोजक प्रवृत्ति अधिक होती है। इसी कारण ये कार्बनिक विलायकों में घुलनशील होते हैं। लीथियम मैग्नीशियम से विकर्ण संबंध दर्शाता है, जिसका वर्णन आगे (खंड 10.3.2 में) दिया गया है।

10.3.1 लीथियम एवं अन्य क्षार धातुओं में असमानताओं के मुख्य बिंदु

(i) लीथियम अत्यधिक कठोर है। इसका गलनांक एवं क्वथनांक अन्य क्षार धातुओं की तुलना में अधिक है।

(ii) लीथियम की अभिक्रियाशीलता अन्य क्षार धातुओं की अपेक्षा सबसे कम है, परंतु यह प्रबलतम अपचायक का कार्य करता है। वायु में दहन के फलस्वरूप लीथियम मुख्यतः मोनोऑक्साइड (Li_2O) बनाता है। अन्य क्षार धातुओं के विपरीत लीथियम नाइट्रोजन के साथ अभिक्रिया करके नाइट्राइड (Li_3N) भी बना लेता है।

(iii) LiCl प्रस्वेद्य (Deliquescent) है एवं हाइड्रेट, $LiCl.2H_2O$ के रूप में क्रिस्टलित होता है, जबकि अन्य क्षार धातुओं के क्लोराइड हाइड्रेट नहीं बनाते हैं।

(iv) लीथियम हाइड्रोजनकार्बोनेट ठोस अवस्था में प्राप्य नहीं है, जबकि अन्य क्षार धातु ठोस हाइड्रोजनकार्बोनेट बनाते हैं।

(v) लीथियम एथाइन (Ethyne) से अभिक्रिया करके एथाइनाइड (Ethynide) नहीं बनाता है, जबकि अन्य क्षार धातुएं ऐसा करती हैं।

(vi) लीथियम नाइट्रेट गरम करने पर लीथियम ऑक्साइड, Li_2O देता है, जबकि अन्य क्षार धातुएं नाइट्रेट विघटित होकर नाइट्राइट देती हैं।

$$4LiNO_3 \rightarrow 2Li_2O + 4NO_2 + O_2$$

$$2NaNO_3 \rightarrow 2NaNO_2 + O_2$$

(vii) अन्य क्षार धातुओं के फ्लुओराइड एवं ऑक्साइड की तुलना में LiF एवं Li_2O जल में कम विलेय हैं।

10.3.2 लीथियम एवं मैग्नीशियम में समानताओं के बिंदु

लीथियम एवं मैग्नीशियम में समानताएँ मुख्य रूप से विचारणीय हैं। इनके समान आकार के कारण ऐसा होता है। Li तथा Mg की परमाण्वीय त्रिज्या क्रमशः 152 pm तथा 160 pm है। Li^+ तथा Mg^{2+} की आयनिक त्रिज्या क्रमशः 76 pm एवं 72 pm है। लीथियम एवं मैग्नीशियम में समानताएँ निम्नलिखित हैं—

(i) लीथियम एवं मैग्नीशियम अपने वर्गों की अन्य धातुओं की तुलना में कठोर तथा हलकी धातुएं हैं।

(ii) लीथियम एवं मैग्नीशियम जल के साथ धीमी गति से अभिक्रिया करते हैं। इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड बहुत कम घुलनशील हैं। हाइड्रॉक्साइड गरम करने पर विघटित हो जाते हैं। दोनों ही नाइट्रोजन से सीधे संयोग करके नाइट्राइड क्रमशः Li_3N एवं Mg_3N_2 बनाते हैं।

(iii) Li_2O एवं MgO ऑक्सीजन के आधिक्य से अभिक्रिया करके सुपर ऑक्साइड नहीं बनाते हैं।

(iv) लीथियम एवं मैग्नीशियम धातुओं के कार्बोनेट गरम करने पर सरलतापूर्वक विघटित होकर उनके ऑक्साइड एवं CO_2 बनाते हैं। दोनों ही ठोस हाइड्रोजनकार्बोनेट नहीं बनाते हैं।

(v) LiCl एवं $MgCl_2$ एथेनॉल में विलेय हैं।

(vi) LiCl एवं $MgCl_2$ दोनों ही प्रस्वेद्य (Deliquescent) यौगिक हैं। ये जलीय विलयन से $LiCl.2H_2O$ एवं $MgCl_2.8H_2O$ के रूप में क्रिस्टलीकृत होते हैं।

10.4 सोडियम के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिक

औद्योगिक स्तर पर सोडियम के महत्त्वपूर्ण यौगिक हैं: सोडियम कार्बोनेट, सोडियम हाइड्रॉक्साइड, सोडियम क्लोराइड एवं सोडियम

© NCERT not to be republished

बाइकार्बोनेट। इन यौगिकों के औद्योगिक निर्माण एवं उपयोगों का वर्णन नीचे किया जा रहा है।

सोडियम कार्बोनेट (धावन सोडा) $Na_2CO_3.10H_2O$

साधारणतया सोडियम कार्बोनेट 'साल्वे विधि' द्वारा बनाया जाता है। इस प्रक्रिया में लाभ यह है कि सोडियम हाइड्रोजनकार्बोनेट, जो अमोनियम हाइड्रोजनकार्बोनेट एवं सोडियम क्लोराइड के संयोग से अवक्षेपित होता है, अल्प विलेय होता है। अमोनियम हाइड्रोजनकार्बोनेट, CO_2 गैस को सोडियम क्लोराइड के अमोनिया से संतृप्त सांद्र विलयन में प्रवाहित कर बनाया जाता है। वहाँ पहले अमोनियम कार्बोनेट और फिर अमोनियम हाइड्रोजनकार्बोनेट बनता है। संपूर्ण प्रक्रम की अभिक्रियाएं निम्नलिखित हैं–

$$2NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NH_4HCO_3$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$$

इस प्रकार सोडियम बाइकार्बोनेट के क्रिस्टल पृथक् हो जाते हैं, जिन्हें गरम करके सोडियम कार्बोनेट प्राप्त किया जाता है–

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

इस प्रक्रम में NH_4Cl युक्त विलयन की $Ca(OH)_2$ से अभिक्रिया पर NH_3 को पुनः प्राप्त किया जा सकता है। कैल्सियम क्लोराइड सह-उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है–

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + H_2O$$

यहाँ यह उल्लेखनीय है कि साल्वे विधि का उपयोग पोटैशियम कार्बोनेट के निर्माण में नहीं किया जा सकता है, क्योंकि पोटैशियम हाइड्रोजनकार्बोनेट की अधिक विलेयता के कारण इसे पोटैशियम क्लोराइड के संतृप्त विलयन में अमोनियम हाइड्रोजनकार्बोनेट के संयोग द्वारा अवक्षेपित करना संभव नहीं है।

गुण

सोडियम कार्बोनेट श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है, जो डेकाहाइड्रेट $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ के रूप में पाया जाता है। इसे 'धावन सोडा' (Washing Soda) भी कहते हैं। यह जल में आसानी से घुल जाता है। गरम करने पर डेकाहाइड्रेट क्रिस्टलीय जल त्यागकर मोनोहाइड्रेट में बदल जाता है। 373 K से उच्च ताप पर मोनोहाइड्रेट पूर्ण रूप से शुष्क हो जाता है एवं एक श्वेत रंग के चूर्ण में बदल जाता है, जिसे 'सोडा ऐश' (Soda Ash) कहते हैं।

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \xrightarrow{375\ K} Na_2CO_3 \cdot H_2O + 9H_2O$$

$$Na_2CO_3 \cdot H_2O \xrightarrow{>373\ K} \underset{\text{सोडा ऐश}}{Na_2CO_3} + H_2O$$

सोडियम कार्बोनेट का कार्बोनेट वाला भाग जल-अपघटित होकर क्षारीय विलयन बनाता है–

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$$

उपयोग

(1) जल के मृदुकरण, धुलाई एवं निर्मलन में;

(2) काँच, साबुन, बोरेक्स एवं कास्टिक सोडा के निर्माण में;

(3) कागज़, पेन्ट एवं वस्त्र उद्योग में; और

(4) प्रयोगशाला में गुणात्मक एवं मात्रात्मक विश्लेषण में अभिकर्मक के रूप में।

सोडियम क्लोराइड (NaCl)

सोडियम क्लोराइड का मुख्य स्रोत समुद्री जल है, जिसमें लगभग 2.7 से 2.9 प्रतिशत (भारात्मक) तक लवण होता है। हमारे देश जैसे देशों में समुद्री जल के वाष्पीकरण द्वारा साधारण नमक प्राप्त किया जाता है। हमारे देश में सूर्य से वाष्पीकरण द्वारा लगभग 50 लाख टन नमक का उत्पादन प्रतिवर्ष किया जाता है। अपरिष्कृत नमक, जो ब्राइन विलयन के क्रिस्टलीकरण से प्राप्त किया जाता है, में सोडियम सल्फेट, कैल्सियम सल्फेट, कैल्सियम क्लोराइड एवं मैग्नीशियम क्लोराइड अशुद्धि के रूप में होते हैं। कैल्सियम क्लोराइड $CaCl_2$ एवं मैग्नीशियम क्लोराइड $MgCl_2$ की अशुद्धि का कारण उनका प्रस्वेद्य (Deliquescent) होना है (अर्थात् ये सरलतापूर्वक वायुमंडल से नमी का अवशोषण करते हैं)। शुद्ध सोडियम क्लोराइड प्राप्त करने के लिए अपरिष्कृत लवण को जल की न्यूनतम मात्रा में घोला जाता है, जिसमें अविलेय अशुद्धियाँ पृथक् हो जाती हैं। जब विलयन को हाइड्रोजन क्लोराइड गैस से संतृप्त करते हैं, तब सोडियम क्लोराइड के क्रिस्टल पृथक् हो जाते हैं। कैल्सियम एवं मैग्नीशियम क्लोराइड सोडियम क्लोराइड से अधिक विलेय होने के कारण विलयन में ही रहते हैं।

सोडियम क्लोराइड का गलनांक 1081 K है। जल में इसकी विलेयता 273 K पर 36.0 g प्रति 100 g जल है। ताप बढ़ाने पर विलेयता पर विशेष प्रभाव नहीं पड़ता है।

उपयोग

(i) साधारण नमक के रूप में, तथा

(ii) Na_2O_2, NaOH एवं Na_2CO_3 बनाने में।

© NCERT not to be republished

सोडियम हाइड्रॉक्साइड (कास्टिक सोडा), NaOH

औद्योगिक स्तर पर सोडियम हाइड्रॉक्साइड का उत्पादन कास्टनर-कैलनर सेल में सोडियम क्लोराइड के विद्युत्-अपघटन द्वारा किया जाता है। मर्करी कैथोड एवं कार्बन ऐनोड का उपयोग करके लवण-जल का विद्युत्-अपघटन सेल में किया जाता है। सोडियम धातु मर्करी कैथोड पर विसर्जित होकर मर्करी के साथ संयुक्त होकर सोडियम अमलगम बनाता है। ऐनोड पर क्लोरीन गैस मुक्त होती है।

कैथोड : $Na^+ + e^- \xrightarrow{Hg} Na^-$ अमलगम

ऐनोड : $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$

अमलगम जल से अभिक्रिया करके सोडियम हाइड्रॉक्साइड एवं हाइड्रोजन गैस देता है।

$$2Na\text{– अमलगम } + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + 2Hg + H_2$$

सोडियम हाइड्रॉक्साइड पारभासी श्वेत ठोस पदार्थ है। इसका गलनांक 591 K है। यह जल में शीघ्रता से विलेय होकर क्षारीय विलयन बनाता है। सोडियम हाइड्रॉक्साइड के क्रिस्टल प्रस्वेद्य (Deliquescent) होते हैं। सतह पर सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन वायुमंडलीय CO_2 से अभिक्रिया करके Na_2CO_3 बनाता है।

उपयोग

(i) साबुन, कागज़, कृत्रिम रेशम तथा कई अन्य रसायनों के निर्माण में;
(ii) पेट्रोलियम के परिष्करण में;
(iii) बॉक्साइट के शुद्धिकरण में;
(iv) वस्त्र-उद्योग में सूती वस्त्रों के मर्सरीकरण में;
(v) शुद्ध वसा एवं तेलों के निर्माण में; तथा
(vi) प्रयोगशाला-अभिकर्मक के रूप में।

सोडियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट (बेकिंग सोडा), $NaHCO_3$

सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट को 'बेकिंग सोडा' भी कहा जाता है, क्योंकि यह गरम करने पर विघटित होकर कार्बन-डाइऑक्साइड के बुलबुले देता है। (इसीलिए पेस्ट्री, केक आदि में छोट-छोटे छिद्र हो जाते हैं। फलतः वे हलके तथा परिफुल्लित (Fluffy) बन जाते हैं।)

सोडियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट को सोडियम कार्बोनेट के विलयन में CO_2 गैस से संतृप्त करके बनाया जाता है। सोडियम हाइड्रोजनकार्बोनेट का श्वेत चूर्ण कम विलेय होने के कारण पृथक् हो जाता है।

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NaHCO_3$$

सोडियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट चर्म रोगों में मंद पूतिराधी (Mild Antiseptic) के रूप में; साथ ही अग्निशमन यंत्र में भी होता है।

10.5 सोडियम एवं पोटैशियम की जैव उपयोगिता

70 किलो के वज़न वाले एक सामान्य व्यक्ति में लगभग 90 ग्राम सोडियम एवं 170 ग्राम पोटैशियम होता है, जबकि लोहा केवल 5 ग्राम तथा ताँबा 0.06 ग्राम होता है।

सोडियम आयन मुख्यतः अंतराकाशीय द्रव में उपस्थित रक्त प्लाज़्मा, जो कोशिकाओं को घेरे रहता है, में पाया जाता है। यह आयन शिरा-संकेतों के संचरण में भाग लेते हैं, जो कोशिका झिल्ली में जलप्रवाह को नियमित करते हैं तथा कोशिकाओं में शर्करा और एमीनो अम्लों के प्रवाह को भी नियंत्रित करते हैं। सोडियम एवं पोटैशियम रासायनिक रूप से समान होते हुए भी कोशिका झिल्ली को पार करने की क्षमता एवं एन्ज़ाइम को सक्रिय करने में मात्रात्मक रूप से भिन्न हैं। इसीलिए कोशिका द्रव में पोटैशियम धनायन बहुतायत में होते हैं। जहाँ ये एन्ज़ाइम को सक्रिय करते हैं तथा ग्लूकोज़ के ऑक्सीकरण से ATP बनने में भाग लेते हैं। सोडियम आयन शिरा-संकेतों के संचरण के लिए उत्तरदायी है।

कोशिका झिल्ली के अन्य हिस्सों में पाए जाने वाले सोडियम एवं पोटैशियम आयनों की सांद्रता में उल्लेखनीय भिन्नता पाई जाती है। उदाहरण के लिए– रक्त प्लाज़्मा में लाल रक्त कोशिकाओं में सोडियम की मात्रा 143 $m\,molL^{-1}$ है, जबकि पोटैशियम का स्तर केवल 5 $m\,molL^{-1}$ है। यह सांद्रता 10 $m\,molL^{-1}$ (Na^+) एवं 105 $m\,molL^{-1}$(K^+) तक परिवर्तित हो सकती है। यह असाधारण आयनिक उतार-चढ़ाव, जिसे 'सोडियम पोटैशियम पंप' कहते हैं, सेल झिल्ली पर कार्य करता है, जो मनुष्य की विश्रामावस्था के कुल उपभोगित ATP की एक-तिहाई से ज़्यादा का उपयोग कर लेता है, जो मात्रा लगभग 15 किलो प्रति 24 घंटे तक हो सकती है।

10.6 वर्ग 2 के तत्त्वः क्षारीय मृदा धातुएं

आवर्त सारणी के वर्ग 2 के तत्त्व हैं– बेरीलियम, मैग्नीशियम, कैल्सियम, स्ट्रॉन्शियम, बेरियम एवं रेडियम। बेरीलियम के अतिरिक्त अन्य तत्त्व संयुक्त रूप से 'मृदा धातुएं' कहलाती हैं। प्रथम तत्त्व बेरीलियम वर्ग के अन्य तत्त्वों से भिन्नता दर्शाता है एवं ऐलुमीनियम के साथ विकर्ण संबंध (Diagonal Relationship) दर्शाता है। मृदा धातुओं के परमाण्वीय तथा भौतिक गुण सारणी 10.2 में दर्शाए गए हैं।

© NCERT not to be republished

10.6.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

इन तत्त्वों के संयोजकता-कोश के *s*-कक्षक में 2 इलेक्ट्रॉन होते हैं (सारणी 10.2)। इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [उत्कृष्ट गैस] ns^2 होता है। क्षार धातुओं के समान ही इनके भी यौगिक मुख्यत: आयनिक प्रकृति के होते हैं।

तत्त्व	प्रतीक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
बेरीलियम	Be	$1s^22s^2$
मैग्नीशियम	Mg	$1s^22s^22p^63s^2$
कैल्सियम	Ca	$1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$
स्ट्रॉन्शियम	Sr	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^65s^2$
बेरियम	Ba	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$ $4d^{10}5s^25p^66s^2$ या [Xe] $6s^2$
रेडियम	Ra	[Rn]$7s^2$

10.6.2 परमाणु एवं आयनी त्रिज्या

आवर्त सारणी के संगत आवर्तों में क्षार धातुओं की तुलना में क्षारीय मृदा धातुओं की परमाणु एवं आयनी त्रिज्याएं छोटी होती हैं। इसका कारण इन तत्त्वों के नाभिकीय आवेशों में वृद्धि होना है।

10.6.3 आयनन एन्थैल्पी

क्षारीय मृदा धातुओं के परमाणुओं के बड़े आकार के कारण इनकी आयनन एन्थैल्पी के मान न्यून होते हैं। चूँकि वर्ग में आकार ऊपर से नीचे क्रमश: बढ़ता जाता है, अत: इनकी आयनन एन्थैल्पी के मान कम होते जाते हैं (सारणी 10.2)। क्षारीय मृदा धातुओं के प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान क्षार धातुओं के प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मानों की तुलना में अधिक है। यह इनकी क्षार धातुओं की संगत तुलनात्मक रूप से छोटे आकार होने के कारण होती है, परंतु यह देखना रुचिकर है कि इनके द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के मान क्षार धातुओं के द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के मानों की तुलना में कम हैं।

10.6.4 जलयोजन एन्थैल्पी

क्षार धातुओं के समान इसमें भी वर्ग में ऊपर से नीचे आयनिक आकार बढ़ने पर इनकी जलयोजन एन्थैल्पी के मान कम होते जाते हैं।

$Be^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$

क्षारीय मृदा धातुओं की जलयोजन एन्थैल्पी क्षार धातुओं की जलयोजन एन्थैल्पी की तुलना में ज़्यादा होती है। इसीलिए मृदा धातुओं के यौगिक क्षार धातुओं के यौगिकों की तुलना

सारणी 10.2 क्षारीय मृदा धातुओं के परमाण्विक एवं भौतिक गुण
(Atomic and Physical Properties of the Alkaline Earth Metals)

गुण	बेरीलियम BE	मैग्नीशियम MG	कैल्सियम CA	स्ट्रॉन्शियम SR	बेरियम BA	रेडियम RA
परमाणु-क्रमांक	4	12	20	38	56	88
परमाणु द्रव्यमान/g mol^{-1}	9.01	24.31	40.08	87.62	137.33	226.03
इलेक्ट्रॉनिक-विन्यास	[He]$2s^2$	[Ne]$3s^2$	[Ar]$4s^2$	[Kr]$5s^2$	[Xe]$6s^2$	[Rn]$7s^2$
आयनन एन्थैल्पी (I)/kJ mol^{-1}	899	737	590	549	503	509
आयनन एन्थैल्पी (II)/kJ mol^{-1}	1757	1450	1145	1064	965	979
जलयोजन एन्थैल्पी (kJ mol^{-1})	–2494	–1921	–1577	–1443	–1305	–
धात्विक त्रिज्या/pm	112	160	197	215	222	–
आयनी त्रिज्या M^{2+}/pm	31	72	100	118	135	148
गलनांक/K	1560	924	1124	1062	1002	973
क्वथनांक/K	2745	1363	1767	1655	2078	(1973)
घनत्व/g cm^{-3}	1.84	1.74	1.55	2.63	3.59	(5.5)
मानक विभव $E^\ominus/V(M^{2+}/M)$ के लिए	–1.97	–2.36	–2.84	–2.89	–2.92	–2.92
स्थलमंडल में प्राप्ति	2*	2.76**	4.6**	384*	390*	10^{-6}*

* पी.पी.एम ** भारात्मक प्रतिशत

में अधिक जलयोजित होते हैं। जैसे–$MgCl_2$ एवं $CaCl_2$ जलयोजित अवस्था $MgCl_2.6H_2O$ एवं $CaCl_2.6H_2O$ में पाए जाते हैं, जबकि NaCl एवं KCl ऐसे हाइड्रेट नहीं बनाते हैं।

10.6.5 भौतिक गुण

क्षारीय मृदा धातुएं सामान्यतया चाँदी की भाँति सफेद, चमकदार एवं नरम, परंतु अन्य धातुओं की तुलना में कठोर होती हैं। बेरीलियम तथा मैग्नीशियम लगभग धूसर रंग (Greyish) के होते हैं। इनके गलनांक एवं क्वथनांक क्षार धातुओं की तुलना में उच्च होते हैं, क्योंकि इनका आकार छोटा होता है। फिर भी इनके गलनांकों तथा क्वथनांकों में कोई नियमित परिवर्तन नहीं दिखता है। निम्न आयनन एन्थैल्पी के कारण ये प्रबल धन-विद्युतीय होते हैं। धन-विद्युतीय गुण ऊपर से नीचे Be से Ba तक बढ़ता है। कैल्सियम, स्ट्रॉन्शियम एवं बेरियम ज्वाला को क्रमशः ईंट जैसा लाल (Brick Red) रंग, किरमिजी लाल (Crimson Red) एवं हरा (Apple Green) रंग प्रदान करते हैं। ज्वाला में उच्च ताप पर वाष्प-अवस्था में क्षारीय मृदा धातुओं के बाह्यतम कोश के इलेक्ट्रॉन उत्तेजित होकर उच्च ऊर्जा-स्तर पर चले जाते हैं। ये उत्तेजित इलेक्ट्रॉन जब पुनः अपनी तलस्थ अवस्था में लौटते हैं, तब दृश्य प्रकाश के रूप में ऊर्जा उत्सर्जित होती है। फलतः ज्वाला रंगीन दिखने लगती है। बेरीलियम तथा मैग्नीशियम के बाह्यतम कोशों के इलेक्ट्रॉन इतनी प्रबलता से बँधे रहते हैं कि ज्वाला की ऊर्जा द्वारा इनका उत्तेजित होना कठिन हो जाता है। अतः ज्वाला में इन धातुओं का अपना कोई अभिलाक्षणिक रंग नहीं होता है। गुणात्मक विश्लेषण में Ca, Sr एवं Ba मूलकों की पुष्टि ज्वाला-परीक्षण के आधार पर की जाती है तथा इनकी सांद्रता का निर्धारण ज्वाला प्रकाशमापी द्वारा किया जाता है। क्षारीय मृदा धातुओं की क्षार धातुओं की तरह वैद्युत् एवं ऊष्मीय चालकता उच्च होती है। यह इनका अभि-लाक्षणिक गुण होता है।

10.6.6 रासायनिक गुण

क्षारीय मृदा धातुएं क्षार धातुओं से कम क्रियाशील होती हैं। इन तत्त्वों की अभिक्रियाशीलता वर्ग के ऊपर से नीचे जाने पर बढ़ती है।

(i) वायु एवं जल के प्रति अभिक्रियाशीलता : बेरीलियम एवं मैग्नीशियम गतिकीय रूप से ऑक्सीजन तथा जल के प्रति निष्क्रिय हैं, क्योंकि इन धातुओं के पृष्ठों पर ऑक्साइड की फिल्म जम जाती है। फिर भी, बेरीलियम चूर्ण रूप में वायु में जलने पर BeO एवं Be_3N_2 बना लेता है। मैग्नीशियम अधिक धनविद्युतीय है, जो वायु में अत्यधिक चमकीले प्रकाश के साथ जलते हुए MgO तथा Mg_3N_2 बना लेता है। कैल्सियम, स्ट्रॉन्शियम एवं बेरियम वायु से शीघ्र अभिक्रिया करके ऑक्साइड तथा नाइट्राइड बनाते हैं। ये जल से और भी अधिक तीव्रता से अभिक्रिया करते हैं; यहाँ तक कि ठंडे जल से अभिक्रिया कर हाइड्रॉक्साइड बनाते हैं।

(ii) हैलोजन के प्रति अभिक्रियाशीलता : सभी क्षारीय मृदा धातुएं हैलोजन के साथ उच्च ताप पर अभिक्रिया करके हैलाइड बना लेती हैं–

$$M + X_2 \rightarrow MX_2 (X = F, Cl, Br, I)$$

BeF_2 बनाने की सबसे सरल विधि $(NH_4)_2BeF_4$ का तापीय अपघटन है, जबकि $BeCl_2$, ऑक्साइड से सरलतापूर्वक बनाया जा सकता है–

$$BeO + C + Cl_2 \xrightarrow{600-800K} BeCl_2 + CO$$

(iii) हाइड्रोजन के प्रति अभिक्रियाशीलता : बेरीलियम के अतिरिक्त सभी क्षारीय मृदा धातुएं गरम करने पर हाइड्रोजन से अभिक्रिया करके हाइड्राइड बनाती हैं। BeH_2 को $BeCl_2$ एवं $LiAlH_4$ की अभिक्रिया से बनाया जा सकता है–

$$2BeCl_2 + LiAlH_4 \rightarrow 2BeH_2 + LiCl + AlCl_3$$

(iv) अम्लों के प्रति अभिक्रियाशीलता : क्षारीय मृदा धातुएं शीघ्र ही अम्लों से अभिक्रिया कर हाइड्रोजन गैस मुक्त करती हैं।

$$M + 2HCl \rightarrow MCl_2 + H_2$$

(v) अपचायक प्रकृति : प्रथम वर्ग की धातुओं के समान क्षारीय मृदा धातुएं प्रबल अपचायक हैं। इसका बोध इनके अधिक ऋणात्मक अपचयन विभव के मानों से होता है (सारणी 10.2), यद्यपि इनकी अपचयन-क्षमता क्षार धातुओं की तुलना में कम होती है। बेरीलियम के अपचयन विभव का मान अन्य क्षारीय मृदा धातुओं से कम ऋणात्मक होता है। फिर भी इसकी अपचयन-क्षमता का कारण Be^{2+} आयन के छोटे आकार, इसकी उच्च जलयोजन ऊर्जा एवं धातु की उच्च परमाण्वीय-करण एन्थैल्पी का होना है।

(vi) द्रव अमोनिया में विलयन : क्षार धातुओं की भाँति क्षारीय मृदा धातुएं भी द्रव अमोनिया में विलेय होकर गहरे नीले काले रंग का विलयन बना लेती हैं। इस विलयन से धातुओं के अमोनीकृत आयन प्राप्त होते हैं–

$$M + (x + y)NH_3 \rightarrow [M(NH_3)_x]^{2+} + 2[e(NH_3)_y]^-$$

इन विलयनों से पुनः अमोनिएट्स (Ammoniates) $[M(NH_3)_6]^{2+}$ प्राप्त किए जा सकते हैं।

10.6.7 उपयोग

बेरीलियम का उपयोग मिश्रातु के निर्माण में होता है। Cu-Be मिश्रातु का उपयोग उच्च शक्ति के स्प्रिंग बनाने में होता है। धात्विक बेरीलियम का उपयोग एक्स-किरण नली में वातायन (window) के लिए किया जाता है। मैग्नीशियम ऐलुमीनियम, जिंक, मैंगनीज एवं टिन के साथ मिश्रातु बनाता है। Mg–Al मिश्रधातु हलकी होने के कारण वायुयानों के निर्माण में प्रयुक्त होती है। मैग्नीशियम (चूर्ण एवं फीता) का उपयोग चमकीले पाउडर तथा बल्ब, तापदीप्त बमों (Incendiary Bombs) और संकेतकों (Signals) में होता है। जल में मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड के निलंबन (जिसे 'मिल्क ऑफ मैग्नीशियम' कहते हैं) का उपयोग ऐन्टाएसिड (Antacid) दवा के रूप में होता है। मैग्नीशियम कार्बोनेट किसी भी टूथपेस्ट का मुख्य घटक है। कैल्सियम का उपयोग ऑक्साइडों से उन धातुओं के निष्कर्षण में होता है, जिन्हें कार्बन द्वारा अपचयित करना संभव नहीं है। चूँकि कैल्सियम तथा बेरियम उच्च ताप पर ऑक्सीजन एवं नाइट्रोजन से अभिक्रिया करते हैं, अतः इस गुण का उपयोग निर्वात् नली से वायु-निष्कासन करने में किया जाता है। रेडियम के लवणों का उपयोग विकिरण चिकित्सा (उदाहरणार्थ– कैन्सर के उपचार) में किया जाता है।

10.7 क्षारीय मृदा धातुओं के यौगिकों के सामान्य अभिलक्षण

वर्ग 2 के तत्त्वों की द्विधनीय ऑक्सीकरण अवस्था (M^{2+}) इनकी प्रमुख संयोजकता है। क्षारीय मृदा धातुओं के यौगिक प्रायः आयनिक होते हैं, लेकिन यह क्षार धातुओं के संगत यौगिकों की तुलना में कम आयनिक प्रकृति के होते हैं। इसका कारण इनका अधिक नाभिकीय आवेश एवं छोटा आकार है। बेरीलियम एवं मैग्नीशियम के ऑक्साइड तथा अन्य यौगिक इस वर्ग के भारी और बड़े आकार वाले अन्य तत्त्वों (Ca, Sr, Ba) के ऑक्साइडों एवं अन्य यौगिकों की तुलना में अधिक सहसंयोजी होते हैं। क्षारीय मृदा धातुओं के यौगिकों के सामान्य अभिलक्षण यहाँ बताए जा रहे हैं।

(i) ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड : क्षारीय मृदा धातु वायु में जलकर मोनोऑक्साइड (MO) बनाते हैं, जिनकी संरचना BeO को छोड़कर, रॉक-साल्ट (Rock-Salt) जैसी होती है। BeO आवश्यक रूप से सहसंयोजक प्रकृति का होता है। इन यौगिकों की संभवन ऊष्माएँ उच्च होती हैं। यही कारण है कि ये ऊष्मा के प्रति अति स्थायी होते हैं। BeO उभयधर्मी है, जबकि अन्य तत्त्वों के आक्सॉइड क्षारीय प्रकृति के होते हैं, जो जल से अभिक्रिया कर अल्प विलेय हाइड्रॉक्साइड बनाते हैं।

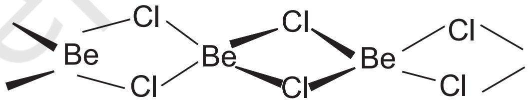
$$MO + H_2O \rightarrow M(OH)_2$$

इन हाइड्रॉक्साइडों की विलेयता, तापीय स्थायित्व एवं क्षारीय प्रकृति $Mg(OH)_2$ से $Ba(OH)_2$ तक परमाणु क्रमांक बढ़ने पर बढ़ती है। क्षारीय मृदा धातुओं के हाइड्रॉक्साइड क्षार धातुओं के संगत हाइड्रॉक्साइडों की तुलना में कम स्थायी होते हैं। बेरीलियम हाइड्रॉक्साइड प्रकृति में उभयधर्मी है, क्योंकि यह अम्ल तथा क्षार दोनों से अभिक्रिया करता है।

$$Be(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow \underset{\text{बेरीलेट आयन}}{[Be(OH)_4]^{2-}}$$

$$Be(OH)_2 + 2HCl + 2H_2O \rightarrow [Be(H_2O)_4]CO_2$$

(ii) हैलाइड : बेरीलियम हैलाइड के अतिरिक्त अन्य धातुओं के हैलाइडों की प्रकृति आयनिक होती है। बेरीलियम हैलाइड मुख्य रूप से सहसंयोजक होते हैं एवं कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं। बेरीलियम क्लोराइड की ठोस अवस्था में शृंखला-संरचना होती है, जैसाकि नीचे दर्शाया गया है–



वाष्प-अवस्था में $BeCl_2$ क्लोरो-सेतु (Chloro-Bridged) द्विलक बनाता है, जो 1200K के उच्च ताप पर रेखीय एकलक में वियोजित हो जाता है। वर्ग में ऊपर से नीचे हैलाइड हाइड्रेट बनाने की प्रवृत्ति कम होती जाती है। Ca, Sr एवं Ba के जलयोजित क्लोराइड, ब्रोमाइड एवं आयोडाइडों का निर्जलीकरण इन्हें गरम करके किया जा सकता है, जबकि Be एवं Mg के संगत जलयोजित हैलाइड का जल-अपघटन हो जाता है। उदाहरणार्थ– $MgCl_2 \cdot 8H_2O$, $CaCl_2, 6H_2O$, $SrCl_2, 6H_2O$ एवं $BaCl_2.2H_2O$) उच्च जालक ऊर्जा के कारण फ्लुओराइड क्लोराइड की तुलना में कम विलेय होते हैं।

(iii) ऑक्सो-अम्लों के लवण : क्षारीय मृदा धातुएं ऑक्सो-अम्लों के लवण भी बनाती हैं। इनमें से कुछ मुख्य निम्नलिखित हैं–

कार्बोनेट : क्षारीय मृदा धातुओं के कार्बोनेट जल में अविलेय होते हैं, जिन्हें इन तत्त्वों के विलेय लवणों के विलयन में

सोडियम या अमोनियम कार्बोनेट विलयन मिलाकर अवक्षेपित किया जा सकता है। तत्त्व के परमाणु क्रमांक बढ़ने पर कार्बोनेटों की जल में विलेयता बढ़ती है। सभी कार्बोनेट गरम करने पर कार्बन डाइऑक्साइड एवं ऑक्साइड में वियोजित हो जाते हैं। बेरीलियम कार्बोनेट अस्थायी होता है, जिसे केवल CO_2 के वातावरण में रखा जा सकता है। कार्बोनेटों का तापीय स्थायित्व धनायन का आकार बढ़ने पर बढ़ता है।

सल्फेट : क्षारीय मृदा धातुओं के सल्फेट श्वेत एवं ठोस होते हैं तथा ताप के प्रति स्थायी होते हैं। $BeSO_4$ एवं $MgSO_4$ शीघ्रता से जल में विलेय हो जाते हैं। $CaSO_4$ से $BaSO_4$ तक विलेयता कम होती जाती है। Be^{2+} एवं Mg^{2+} आयनों की जलयोजन एन्थैल्पी इनके जालक एन्थैल्पी की तुलना में अधिक होती है। अत: इनके सल्फेट जल में विलेय होते हैं।

नाइट्रेट : इन धातुओं के कार्बोनेटों को तनु नाइट्रिक अम्ल में घोलकर इनके नाइट्रेट प्राप्त किए जाते हैं। मैग्नीशियम नाइट्रेट जल के छ: अणुओं के साथ क्रिस्टलित होता है, जबकि बेरियम नाइट्रेट निर्जल लवण के रूप में क्रिस्टलित होता है। यह फिर बढ़ते आकार के साथ घटती जलयोजन एन्थैल्पी के कारण कम जलयोजित लवण बनाने की प्रवृत्ति को पुन: दर्शाता है। लीथियम नाइट्रेट के समान सभी नाइट्रेट गरम करने पर अपघटित होकर ऑक्साइड बनाते हैं।

$$2M(NO_3)_2 \rightarrow 2MO + 4NO_2 + O_2$$

$(M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba)$

उदाहरण 10.4

क्षारीय मृदा धातुओं के हाइड्रॉक्साइडों की जल में विलेयता वर्ग में नीचे जाने पर क्यों बढ़ती है?

हल

क्षारीय मृदा धातुओं में ऋणायन समान हों, तो धनायन की त्रिज्या जालक एन्थैल्पी को प्रभावित करती है। चूँकि बढ़ती हुई आयनिक त्रिज्या के साथ जलयोजन एन्थैल्पी की तुलना में ऋणात्मक एन्थैल्पी तेजी से कम होती है, अत: वर्ग में नीचे जाने पर विलेयता बढ़ती है।

उदाहरण 10.5

क्षारीय मृदा धातुओं के कार्बोनेटों एवं सल्फेटों की जल में विलेयता वर्ग में ऊपर से नीचे क्यों घटती है?

हल

ऋणायन का आकार धनायन की तुलना में बहुत अधिक है एवं जालक एन्थैल्पी वर्ग में लगभग स्थिर रहती है। चूँकि वर्ग में जलयोजन ऊर्जा का मान ऊपर से नीचे घटता है, अत: धातु कार्बोनेटों एवं सल्फेटों की विलेयता वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर घटती जाती है।

10.8 बेरीलियम का असंगत व्यवहार

वर्ग 2 का प्रथम तत्त्व बेरीलियम वर्ग में मैग्नीशियम तथा अन्य तत्त्वों के साथ असंगत व्यवहार दिखलाता है। यह ऐलुमीनियम से विकर्ण भी दर्शाता है, जो तदंतर विवेचित किए जाएँगे।

(i) बेरीलियम का परमाण्वीय एवं आयनिक आकार असाधारण रूप से छोटा होता है, जिसकी तुलना वर्ग के अन्य तत्त्वों से नहीं की जा सकती है। उच्च आयनन एन्थैल्पी तथा लघु परमाणु आकार के कारण बेरीलियम के यौगिक बृहद् रूप से सहसंयोजी होते हैं तथा आसानी से जल अपघटित हो जाते हैं।

(ii) बेरीलियम की उपसहसंयोजन संख्या (Co-ordination Number) चार से अधिक नहीं होती है, क्योंकि इसके संयोजी–कोश में केवल चार कक्षक हैं। वर्ग के अन्य सदस्यों की उपसहसंयोजन संख्या छ: हो सकती है, क्योंकि ये d कक्षकों का उपयोग करते हैं।

(iii) अन्य सदस्यों के ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड के विपरीत बेरीलियम के ऑक्साइड तथा हाइड्रॉक्साइड का स्वभाव उभयधर्मी (Amphoteric) होता है।

10.8.1 बेरीलियम एवं ऐलुमीनियम में विकर्ण संबंध

Be^{2+} की अनुमानित आयनिक त्रिज्या 31 pm है। इसका आवेश/त्रिज्या अनुपात Al^{3+} आयन के लगभग समान है। अत: बेरीलियम कुछ मामलों में ऐलुमीनियम के समान है। कुछ समानताएँ निम्नलिखित हैं–

(i) ऐलुमीनियम के समान बेरीलियम शीघ्रता से अम्लों से प्रभावित नहीं होता है, क्योंकि धातु की सतह पर ऑक्साइड फिल्म की उपस्थिति होती है।

(ii) क्षार की अधिकता में बेरीलियम हाइड्रॉक्साइड घुल जाता है और बेरिलेट (Beryllate) आयन $[Be(OH_4)]^{2-}$ देता है। ठीक इसी प्रकार ऐलुमीनियम हाइड्रॉक्साइड ऐलुमिनेट (Aluminate) आयन $[Al(OH)_4]^-$ देता है।

(iii) बेरीलियम एवं ऐलुमीनियम के क्लोराइड वाष्प प्रावस्था में सेतुबंधित क्लोराइड (Bridged Chloride) की रचना करते हैं। दोनों ही क्लोराइड कार्बनिक विलायकों

© NCERT not to be republished

में विलेय होते हैं एवं प्रबल लूइस अम्ल हैं। इनका उपयोग फ्रीडेल-क्राफ्ट के उत्प्रेरक (Friedel Craft Catalyst) के रूप में होता है।

(iv) बेरीलियम एवं ऐलुमीनियम आयन जटिल यौगिक (Complexes) बनाने की प्रबल प्रवृत्ति रखते हैं जैसे– BeF_4^{2-}, AlF_6^{3-} ।

10.9 कैल्सियम के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिक

कैल्सियम के महत्त्वपूर्ण यौगिक कैल्सियम ऑक्साइड, कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड, कैल्सियम सल्फेट, कैल्सियम कार्बोनेट एवं सीमेन्ट हैं। ये औद्योगिक रूप से महत्त्वपूर्ण यौगिक हैं। वृहद् स्तर पर इनका विरचन एवं इनके उपयोग नीचे वर्णित किए जा रहे हैं।

कैल्सियम ऑक्साइड या बिना बुझा चूना, CaO

इसका वाणिज्यिक निर्माण घूर्णित भट्ठी (Rotary Kiln) में चूने के पत्थर ($CaCO_3$) को लगभग 1070-1270 K पर गरम करके किया जाता है।

$$CaCO_3 \xrightleftharpoons{\text{उष्मा}} CaO + CO_2$$

CO_2 को अभिक्रिया से शीघ्रताशीघ्र हटाते रहते हैं, ताकि अभिक्रिया अग्र दिशा में पूर्ण हो सके। कैल्सियम ऑक्साइड एक श्वेत अक्रिस्टलीय ठोस पदार्थ है, जिसका गलनांक 2870 K है। वायुमंडल में खुला छोड़ने पर यह वायुमंडल से नमी एवं कार्बन डाइऑक्साइड अवशोषित कर लेता है।

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$

सीमित मात्रा में जल मिलाने पर चूने के पिंडक (Lumps) टूट जाते हैं। इस प्रक्रम को चूना बुझाने (Slaking of lime) की प्रक्रिया कहते हैं। बिना बुझे चूने को जब सोडा द्वारा बुझाया जाता है, तब सोडा लाइम (Soda Lime) प्राप्त होता है। यह क्षारीय ऑक्साइड होने के कारण उच्च ताप अम्लीय ऑक्साइडों से संयोग करता है।

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$$

$$6CaO + P_4O_{10} \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_2$$

उपयोग

(i) सीमेंट के निर्माण के लिए प्राथमिक पदार्थ के रूप में तथा क्षार के सबसे सस्ते रूप में;

(ii) कास्टिक सोडा से सोडियम कार्बोनेट बनाने में; और

(iii) शर्करा के शुद्धिकरण में एवं रंजकों (Dye Stuffs) के निर्माण में।

कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड अर्थात् बुझा चूना, $Ca(OH)_2$

कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड का निर्माण बिना बुझे चूने में जल मिलाकर किया जाता है। यह श्वेत पाउडर है। यह जल में अल्प विलेय है। इसके जलीय विलयन [चूने का पानी (Lime Water)] में जब कार्बन डाइऑक्साइड गैस प्रवाहित की जाती है, तब कैल्सियम कार्बोनेट के विचरन के कारण चूने का पानी दूधिया हो जाता है।

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

कार्बन डाइऑक्साइड को अधिकता में प्रवाहित करने पर अवक्षेपित कैल्सियम कार्बोनेट जल में विलेय कैल्सियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट में परिवर्तित हो जाता है।

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

चूने का पानी क्लोरीन से अभिक्रिया कर हाइपोक्लोराइट (Hypochlorite) बना लेता है, जो विरजंक चूर्ण (ब्लीचिंग पाउडर) का एक अवयव है।

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightarrow CaCl_2 + \underset{\text{ब्लीचिंग पाउडर}}{Ca(OCl)_2} + 2H_2O$$

उपयोग

(i) बृहद् स्तर पर चूना-लेप (Mortar) के रूप में भवन-निर्माण में;

(ii) रोगाणुनाशी (Disinfactant) प्रकृति के कारण सफेदी (White Wash) के रूप में; और

(iii) काँच के उत्पादन, चर्मशोधन उद्योग, विरंजक चूर्ण के उत्पादन एवं शर्करा-शोधन में।

कैल्सियम कार्बोनेट ($CaCO_3$)

प्रकृति में कई रूपों, जैसे– चूना-पत्थर, खड़िया (Chalk), संगमरमर (Marble) आदि के रूप में चूना पाया जाता है। बुझे चूने पर कार्बन डाइऑक्साइड गैस प्रवाहित कर या कैल्सियम क्लोराइड में सोडियम कार्बोनेट को मिलाकर इसे बनाया जाता है।

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl$$

इस अभिक्रिया में कार्बन डाइऑक्साइड के आधिक्य से बचना चाहिए, क्योंकि इसकी अधिकता में जल में घुलनशील कैल्सियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट बन सकता है।

कैल्सियम कार्बोनेट श्वेत रवेदार पाउडर होता है। यह

© NCERT not to be republished

जल में लगभग अविलेय होता है। 1200 K पर गरम करने पर यह विघटित होकर कार्बन डाइऑक्साइड देता है।

$$CaCO_3 \xrightarrow{1200K} CaO + CO_2$$

यह तनु अम्लों से अभिक्रिया करके कार्बन डाइऑक्साइड मुक्त करता है।

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

उपयोग

- संगमरमर के रूप में भवन-निर्माण में;
- बुझे चूने के निर्माण में;
- कैल्सियम कार्बोनेट को मैग्नीशियम कार्बोनेट के साथ लोहे जैसी धातुओं के निष्कर्षण में फ्लक्स (Flux) के रूप में;
- विशेष रूप से अवक्षेपित $CaCO_3$ के प्रयोग से बृहद् रूप में उच्च गुणवत्ता वाले कागज के निर्माण में; और
- ऐन्टासिड, टूथपेस्ट में अपघर्षक के रूप में, च्यूइंगम के संघटक एवं सौंदर्य प्रसाधनों में पूरक के रूप में।

कैल्सियम सल्फेट (प्लास्टर ऑफ पेरिस) $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$

यह कैल्सियम सल्फेट का अर्ध हाइड्रेट (Hemihydrate) है। इसे जिप्सम ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) को 393K पर गरम करके प्राप्त किया जाता है।

$$2(CaSO_4.2H_2O) \rightarrow 2(CaSO_4).H_2O + 3H_2O$$

393 K से उच्च ताप पर क्रिस्टलीय जल नहीं बचता है एवं शुष्क कैल्सियम सल्फेट ($CaSO_4$) बनता है। इसे 'मृत तापित प्लास्टर' (Dead Burnt Plaster) कहा जाता है। जल के साथ जमने की इसकी विशेष प्रकृति होती है। पर्याप्त मात्रा में जल मिलाने पर यह प्लास्टिक जैसा एक द्रव्य बनाता है, जो 5 से 15 मिनट में जमकर कठोर और ठोस हो जाता है।

उपयोग

प्लास्टर ऑफ पेरिस का बृहत्तर उपयोग भवन-निर्माण उद्योग के साथ-साथ टूटी हुई हड्डियों के प्लास्टर में भी होता है। इसका उपयोग दंत-चिकित्सा, अलंकरण-कार्य एवं मूर्तियों तथा अर्ध-प्रतिमाओं को बनाने में भी होता है।

सीमेन्ट

सीमेन्ट एक महत्त्वपूर्ण भवन-निर्माण सामग्री है। इसका उपयोग सर्वप्रथम ब्रिटेन में सन् 1824 में जोसेफ एस्पिडन ने किया था। इसे **'पोर्टलैंड सीमेन्ट'** भी कहा जाता है, क्योंकि यह ब्रिटेन के पोर्टलैंड टापू पर प्राप्त प्राकृतिक चूने के पत्थर से मिलता-जुलता है। यह एक ऐसा उत्पाद है, जो चूने के आधिक्य वाले पदार्थ CaO को अन्य पदार्थ (जैसे-मिट्टी, जिसमें सिलिका, SiO_2 एवं ऐलुमिनियम, लोहा तथा मैग्नेशियम के ऑक्साइड होते हैं) को मिलाकर बनाया जाता है। पोर्टलैंड सीमेन्ट का औसत संघटन है : CaO, 50-60%, SiO_2, 20-25%, Al_2O_3, 5-10%, MgO, 2-3%, Fe_2O_3, 1-2% एवं SO_3 1-2%। एक अच्छी गुणवत्ता वाले सीमेन्ट में सिलिका (SiO_2) एवं ऐलुमिना (Al_2O_3) का अनुपात 2.5 से 4 के मध्य होना चाहिए एवं चूने (CaO) तथा अन्य कुल ऑक्साइडों, SiO_2 और Al_2O_3 का अनुपात यथासंभव 2 के आस-पास होना चाहिए।

सीमेन्ट के निर्माण में कच्चे माल के रूप में चूने के पत्थर (Limestone) एवं चिकनी मिट्टी का उपयोग होता है। जब इन दोनों को तेजी से गरम किया जाता है तब ये संगलित होकर अभिक्रिया कर सीमेन्ट क्लिंकर (Cement Clinker) बनाते हैं। इस क्लिंकर में 2-3% (भारात्मक) जिप्सम ($CaSO_4.2H_2O$) मिश्रित कर सीमेन्ट बनाया जाता है। इस प्रकार पोर्टलैंड सीमेन्ट के मुख्य घटक डाइकैल्सियम सिलिकेट (Ca_2SiO_4) 26%, ट्राइकैल्सियम सिलिकेट (Ca_3SiO_5) 51% तथा ट्राइकैल्सियम ऐलुमिनेट ($Ca_3Al_2O_6$) 11% हैं।

सीमेन्ट का जमना

जल मिलाने पर सीमेन्ट जमकर कठोर हो जाता है। इसका कारण घटकों के अणुओं का जलयोजन एवं पुनः व्यवस्थित होना है। जिप्सम मिलाने का कारण सीमेन्ट के जमने के प्रक्रम को धीमा करना है ताकि यह पूरी तरह ठोस हो सके।

उपयोग

लोहा तथा स्टील के पश्चात् सीमेन्ट ही एक ऐसा पदार्थ है, जो किसी राष्ट्र की उपयोगी वस्तुओं की श्रेणी में रखा जा सकता है। इसका उपयोग कंक्रीट (Concrete), प्रबलित कंक्रीट (Reinforced Concrete), प्लास्टरिंग, पुल-निर्माण, भवन-निर्माण आदि में किया जाता है।

10.10 मैग्नीशियम व कैल्सियम की जैव महत्ता

एक वयस्क व्यक्ति में करीब 25 ग्राम मैग्नीशियम एवं 1200 ग्राम कैल्सियम होता है, जबकि लोहा मात्र 5 ग्राम एवं ताँबा 0.06 ग्राम होता है। मानव-शरीर में इनकी दैनिक आवश्यकता 200-300 mg अनुमानित की गई है।

समस्त एन्ज़ाइम, जो फॉस्फेट के संचरण में ATP का उपयोग करते हैं, मैग्नीशियम का उपयोग सह–घटक के रूप में करते हैं। पौधों में प्रकाश–अवशोषण के लिए मुख्य रंजक (Pigment) क्लोरोफिल में भी मैग्नीशियम होता है। शरीर में कैल्सियम का 99% दाँतों तथा हड्डियों में होता है। यह अंतरतांत्रिकीय पेशीय कार्यप्रणाली, अंतरतांत्रिकीय प्रेषण, कोशिका झिल्ली अखंडता (Cell Membrane Integrity) तथा रक्त–स्कंदन (Blood-coagulation) में भी महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाता है। प्लाज़्मा में कैल्सियम की सांद्रता लगभग 100 mgL^{-1} होती है। दो हॉर्मोन कैल्सिटोनिन एवं पैराथायराइड इसे बनाए रखते हैं। क्या आप जानते हैं कि हड्डी अक्रिय तथा अपरिवर्तनशील पदार्थ नहीं है, यह किसी मनुष्य में लगभग 400 mg प्रतिदिन के हिसाब से विलेयित और निक्षेपित होती है। इसका सारा कैल्सियम प्लाज़्मा में से ही गुजरता है।

सारांश

वर्ग 1 की क्षार धातुएं तथा **वर्ग 2** की क्षारीय मृदा धातुएं संयुक्त रूप से आवर्त सारणी के **s-ब्लॉक** तत्त्वों की रचना करती हैं। इन्हें 'क्षार धातुएँ' कहने का कारण यह है कि इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड क्षारीय प्रकृति के होते हैं। क्षार धातुओं तथा क्षारीय मृदा धातुओं की पहचान उनके परमाणुओं के संयोजी कोशों में क्रमशः एक s-इलेक्ट्रॉन एवं दो s-इलेक्ट्रॉन के आधार पर होती है। ये अत्यंत अभिक्रियाशील धातुएं हैं, जो क्रमशः एक धनीय **(M^+)** एवं द्विधनीय **(M^{2+})** आयन बनाती हैं।

क्षार धातुओं के बढ़ते हुए परमाणु–क्रमांक के साथ इनके भौतिक एवं रासायनिक गुणों में एक नियमित प्रवृत्ति पाई जाती है। वर्ग में ऊपर से नीचे व्यवस्थित क्रम में **परमाण्वीय** एवं **आयनिक** आकार में वृद्धि होती जाती है तथा **आयनन एन्थैल्पी** घटती जाती है। क्षारीय मृदा धातुओं के गुणों में भी लगभग इसी प्रकार की प्रवृत्ति पाई जाती है।

इन वर्गों में प्रत्येक वर्ग का प्रथम तत्त्व वर्ग 1 में लीथियम एवं वर्ग 2 में बेरीलियम अपने ठीक बाद वाले वर्ग के दूसरे तत्त्व से समानताएँ प्रदर्शित करता है। आवर्त सारणी में इस प्रकार की समानताओं को **विकर्ण संबंध** की संज्ञा दी जाती है। इन वर्गों के प्रथम तत्त्व अपने ही वर्ग के अन्य तत्त्वों से असमानताएँ प्रदर्शित करते हैं। क्षार धातुएं रजत श्वेत (Silver White), मुलायम एवं निम्न गलनांकी होती हैं। ये अत्यंत अभिक्रियाशील होती हैं। क्षार धातुओं के यौगिक मुख्य रूप से आयनिक होते हैं। इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड जल में विलेय होते हैं तथा प्रबल क्षार बनाते हैं। सोडियम के प्रमुख यौगिकों में सोडियम कार्बोनेट, सोडियम क्लोराइड, सोडियम हाइड्रॉक्साइड एवं सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट हैं। सोडियम हाइड्रॉक्साइड का निर्माण **कास्टनर–कैलनर** विधि एवं सोडियम कार्बोनेट का निर्माण **साल्वे विधि** के अनुसार किया जाता है।

क्षारीय मृदा धातुओं का रसायन अधिकांशतः क्षार धातुओं के समान है। क्षारीय मृदा धातुओं के छोटे परमाण्वीय तथा आयनिक आकार एवं बढ़े हुए धनायनिक आवेश के कारण कुछ असमानताएँ उत्पन्न होती हैं। इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड, क्षार धातुओं के ऑक्साइड हाइड्रॉक्साइड की तुलना में कम क्षारीय होते हैं। कैल्सियम की औद्योगिक महत्ता के यौगिकों में कैल्सियम ऑक्साइड (चूना), कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड (बुझा चूना), कैल्सियम सल्फेट (**प्लास्टर ऑफ पेरिस**), कैल्सियम कार्बोनेट (चूना–पत्थर) तथा सीमेन्ट प्रमुख हैं। **पोर्टलैंड सीमेन्ट** एक महत्त्वपूर्ण निर्माण–सामग्री है। चूना–पत्थर एवं चिकनी मिट्टी के चूर्ण–मिश्रण को घूर्णी भट्ठी में गरम करने के उपरांत इसका निर्माण किया जाता है। इस प्रकार प्राप्त क्लिंकर में जिप्सम की कुछ मात्रा (2-3%) मिलाकर सीमेन्ट का महीन पाउडर प्राप्त किया जाता है। ये सभी पदार्थ विभिन्न क्षेत्रों में विविध प्रकार के उपयोग दर्शाते हैं।

एकल संयोजी सोडियम एवं पोटैशियम आयन तथा द्विसंयोजी मैग्नीशियम एवं कैल्सियम आयन **जैव तरलों** (Biological Fluids) में उच्च अनुपातों में पाए जाते हैं। ये आयन कई जैव क्रियाओं, जैसे–आयन–संतुलन का निर्वाह, शिरा–आवेग संचरण (Nerve Impulse Conduction) आदि में महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं।

© NCERT not to be republished

अभ्यास

10.1 क्षार धातुओं के सामान्य भौतिक तथा रासायनिक गुण क्या हैं?

10.2 क्षारीय मृदा धातुओं के सामान्य अभिलक्षण एवं गुणों में आवर्तिता की विवेचना कीजिए।

10.3 क्षार धातुएं प्रकृति में क्यों नहीं पाई जाती हैं?

10.4 Na_2O_2 में सोडियम की ऑक्सीकरण अवस्था ज्ञात कीजिए।

10.5 पोटैशियम की तुलना में सोडियम कम अभिक्रियाशील क्यों है? बताइए।

10.6 निम्नलिखित के संदर्भ में क्षार धातुओं एवं क्षारीय मृदा धातुओं की तुलना कीजिए– (क) आयनन एन्थैल्पी, (ख) ऑक्साइडों की क्षारकता, (ग) हाइड्रॉक्साइडों की विलेयता।

10.7 लीथियम किस प्रकार मैग्नीशियम से रासायनिक गुणों में समानताएं दर्शाता है?

10.8 क्षार धातुएं तथा क्षारीय मृदा धातुएं रासायनिक अपचयन विधि से क्यों नहीं प्राप्त किए जा सकते हैं? समझाइए।

10.9 प्रकाश वैद्युत सेल में लीथियम के स्थान पर पोटैशियम एवं सीजियम क्यों प्रयुक्त किए जाते हैं?

10.10 जब एक क्षार धातु को द्रव अमोनिया में घोला जाता है, तब विलयन विभिन्न रंग प्राप्त कर सकता है। इस प्रकार के रंग-परिवर्तन का कारण बताइए।

10.11 ज्वाला को बेरीलियम एवं मैग्नीशियम कोई रंग नहीं प्रदान करते हैं, जबकि अन्य क्षारीय मृदा धातुएं ऐसा करती हैं। क्यों?

10.12 साल्वे प्रक्रम में होने वाली विभिन्न अभिक्रियाओं की विवेचना कीजिए।

12.13 पोटैशियम कार्बोनेट साल्वे विधि द्वारा नहीं बनाया जा सकता है। क्यों?

10.14 Li_2CO_3 कम ताप पर एवं Na_2CO_3 उच्च ताप पर क्यों विघटित होता है?

10.15 क्षार धातुओं के निम्नलिखित यौगिकों की तुलना क्षारीय मृदा धातुओं के संगत यौगिकों से विलेयता एवं तापीय स्थायित्व के आधार पर कीजिए– (क) नाइट्रेट (ख) कार्बोनेट (ग) सल्फेट।

10.16 सोडियम क्लोराइड से प्रारंभ करके निम्नलिखित को आप किस प्रकार बनाएँगे?
(i) सोडियम धातु
(ii) सोडियम हाइड्रॉक्साइड
(iii) सोडियम परॉक्साइड
(iv) सोडियम कार्बोनेट

10.17 क्या होता है, जब–
(i) मैग्नीशियम को हवा में जलाया जाता है।
(ii) बिना बूझे चूने को सिलीका के साथ गरम किया जाता है।
(iii) क्लोरीन बुझे चूने से अभिक्रिया करती है।
(iv) कैल्सियम नाइट्रेट को गरम किया जाता है।

10.18 निम्नलिखित में से प्रत्येक के दो-दो उपयोग बताइए–
(i) कास्टिक सोडा
(ii) सोडियम कार्बोनेट
(iii) बिना बुझा चूना

10.19 निम्नलिखित की संरचना बताइए– (i) $BeCl_2$ (वाष्प), (ii) $BeCl_2$ (ठोस)

10.20 सोडियम एवं पोटैशियम के हाइड्रॉक्साइड एवं कार्बोनेट जल में विलेय हैं, जबकि मैग्नीशियम एवं कैल्सियम के संगत लवण जल में अल्प विलेय हैं। समझाइए।

© NCERT not to be republished

10.21 निम्नलिखित की महत्ता बताइए–

(i) चूना-पत्थर (ii) सीमेन्ट (iii) प्लास्टर ऑफ पेरिस

10.22 लीथियम के लवण साधारणतया जलयोजित होते हैं, जबकि अन्य क्षार-धातुओं के लवण साधारणतया निर्जलीय होते हैं। क्यों?

10.23 LiF जल में लगभग अविलेय होता है, जबकि LiCl न सिर्फ जल में, बल्कि ऐसीटोन में भी विलेय होता है। कारण बताइए?

10.24 जैव द्रवों में सोडियम, पोटैशियम, मैग्नीशियम एवं कैल्सियम की सार्थकता बताइए।

10.25 क्या होता है, जब–

(i) सोडियम धातु को जल में डाला जाता है।

(ii) सोडियम धातु को हवा की अधिकता में गरम किया जाता है।

(iii) सोडियम परॉक्साइड को जल में घोला जाता है।

10.26 निम्नलिखित में से प्रत्येक प्रेक्षण पर टिप्पणी लिखिए–

(क) जलीय विलयनों में क्षार धातु आयनों की गतिशीलता $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ क्रम में होती है।

(ख) लीथियम ऐसी एकमात्र क्षार धातु है, जो नाइट्राइड बनाती है।

(ग) $M^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow M(S)$ हेतु $E^\ominus$ (जहाँ M = Ca, Sr या Ba) लगभग स्थिरांक है।

10.27 समझाइए कि क्यों–

(क) Na_2CO_3 का विलयन क्षारीय होता है।

(ख) क्षार धातुएं उनके संगलित क्लोराइडों के वैद्युत-अपघटन से प्राप्त की जाती हैं।

(ग) पोटैशियम की तुलना में सोडियम अधिक उपयोगी है।

10.28 निम्नलिखित के मध्य क्रियाओं के संतुलित समीकरण लिखिए–

(क) Na_2CO_3 एवं जल

(ख) KO_2 एवं जल

(ग) Na_2O एवं CO_2

10.29 आप निम्नलिखित तथ्यों को कैसे समझाएँगे–

(क) BeO जल में अविलेय है, जबकि $BeSO_4$ विलेय है।

(ख) BaO जल में विलेय है, जबकि $BaSO_4$ अविलेय है।

(ग) ईथानॉल में LiI, KI की तुलना में अधिक विलेय है।

10.30 इनमें से किस क्षार-धातु का गलनांक न्यूनतम है?

(क) Na (ख) K (ग) Rb (घ) Cs

10.31 निम्नलिखित में से कौन सी क्षार-धातु जलयोजित लवण देती है?

(क) Li (ख) Na (ग) K (घ) Cs

10.32 निम्नलिखित में कौन सी क्षारीय मृदा धातु कार्बोनेट ताप के प्रति सबसे अधिक स्थायी है?

(क) $MgCO_3$ (ख) $CaCO_3$ (ग) $SrCO_3$ (घ) $BaCO_3$

© NCERT not to be republished

एकक 11

11085CH11

p-ब्लॉक तत्त्व

THE *p*-BLOCK ELEMENTS

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- *p*–ब्लॉक के तत्त्वों के रसायन की सामान्य प्रवृत्तियों की विवेचना कर सकेंगे;
- समूह 13 तथा 14 के तत्त्वों के भौतिक एवं रासायनिक गुणों की प्रवृत्तियों की व्याख्या कर सकेंगे;
- बोरॉन तथा कार्बन के असंगत व्यवहार को समझा सकेंगे;
- कार्बन के अपररूपों की व्याख्या कर सकेंगे;
- बोरॉन, कार्बन तथा सिलिकॉन के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिकों के रसायन को जान सकेंगे;
- समूह 13 तथा 14 के तत्त्व एवं उनके यौगिकों के महत्त्वपूर्ण उपयोगों को सूचीबद्ध कर सकेंगे।

"गुरुतर तत्त्वों के आंतरिक क्रोड में d– तथा f– इलेक्ट्रॉनों के प्रभाव के कारण p–ब्लॉक के तत्त्वों के गुणों में भिन्नता उनके रसायन को रुचिकर बनाती है।"

p– ब्लॉक के तत्त्वों में अंतिम इलेक्ट्रॉन बाह्यतम *p*–कक्षक में प्रवेश करता है। जैसा हम जानते हैं, *p*–कक्षकों की संख्या तीन होती है। अतः *p*–कक्षकों के एक समुच्चय में अधिकतम छः इलेक्ट्रॉन समाहित हो सकते हैं। परिणामतः आवर्त सारणी में *p*–ब्लॉक के 13 से 18 तक छः समूह हैं। बोरॉन, कार्बन, नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, फ्लुओरीन तथा हीलियम इन समूहों के शीर्ष हैं। हीलियम के अतिरिक्त इनका संयोजी कोश **इलेक्ट्रॉनिक विन्यास** ns^2np^{1-6} है, हालाँकि इनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का आंतरिक क्रोड भिन्न हो सकता है। यह भिन्नता इनके भौतिक गुणों (जैसे–परमाण्वीय एवं आयनिक त्रिज्या, आयनन एन्थैल्पी आदि) के साथ-साथ रासायनिक गुणों को भी अत्यधिक प्रभावित करती है। परिणामतः *p*–ब्लॉक के तत्त्वों के गुणों में अत्यधिक भिन्नता परिलक्षित होती है। *p*–ब्लॉक के एक तत्त्व द्वारा दर्शाई जाने वाली **अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था** उसके संयोजी इलेक्ट्रॉन (अर्थात् *s*– तथा *p*–इलेक्ट्रॉन का योग) की संख्या के समान होती है। स्पष्टतः आवर्त सारणी में दाईं ओर बढ़ने पर संभावित ऑक्सीकरण अवस्थाएँ बढ़ती जाती हैं। इसके अतिरिक्त तथाकथित **समूह ऑक्सीकरण अवस्था** के साथ-साथ *p*–ब्लॉक के तत्त्व अन्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ भी दर्शाते हैं, जो सामान्यतः (परंतु आवश्यक नहीं) कुल संयोजी इलेक्ट्रॉन से दो इकाई कम होती हैं। *p*–ब्लॉक के तत्त्वों द्वारा दर्शाई जाने वाली महत्त्वपूर्ण ऑक्सीकरण अवस्थाओं को सारणी 11.1 में दर्शाया गया है। बोरॉन, कार्बन तथा नाइट्रोजन परिवार में हलके तत्त्वों के लिए समूह ऑक्सीकरण अवस्था अधिकतम स्थायी होती है। समूह ऑक्सीकरण अवस्था से दो इकाई कम ऑक्सीकरण अवस्था प्रत्येक समूह में गुरुतर तत्त्वों के लिए क्रमिक रूप से स्थायी होती जाती है। समूह ऑक्सीकरण अवस्था से दो इकाई कम ऑक्सीकरण अवस्था की प्राप्ति को **अक्रिय युग्म प्रभाव** (inert pair effect)

© NCERT not to be republished

सारणी 11.1 p–ब्लॉक के तत्त्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एवं ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

समूह	13	14	15	16	17	18
सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6 (He के लिए $1s^2$)
समूह का प्रथम सदय	B	C	N	O	F	He
समूह ऑक्सीकरण अवस्था	+3	+4	+5	+6	+7	+8
अन्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ	+1	+2,– 4	+3– 3	+4, +2, – 2	+5, +3, +1, –1	+6, +4, +2

कहा जाता है। इन दो ऑक्सीकरण अवस्थाओं (समूह ऑक्सीकरण अवस्था तथा समूह ऑक्सीकरण अवस्था से दो इकाई कम) के सापेक्ष स्थायित्व समूहवार परिवर्तित होते हैं, जिसकी व्याख्या उपयुक्त स्थान पर की जाएगी।

यह देखना रुचिकर है कि अधातु एवं उपधातु आवर्त सारणी के केवल p–ब्लॉक में होते हैं। समूह में नीचे जाने पर अधात्विक गुण कम होता जाता है। वास्तव में प्रत्येक p–ब्लॉक के समूह में सबसे गुरुतर तत्त्व सर्वाधिक धात्विक प्रकृति का होता है। अधात्विक से धात्विक गुणों में इस प्रकार परिवर्तन इन तत्त्वों के रसायन में विविधता लाता है। यह परिवर्तन उस तत्त्व से संबंधित समूह पर निर्भर करता है।

सामान्यत: धातुओं की तुलना में अधातुओं की उच्च विद्युत् आयनन एन्थैल्पी तथा उच्च विद्युत् ऋणात्मकता होती है। अत: धातुओं के विपरीत जो आसानी से धनायन बनाते हैं, अधातुएँ ऋणायन बनाती हैं। अत्यधिक सक्रिय धातु से अत्यधिक सक्रिय अधातु द्वारा बना यौगिक सामान्यत: आयनिक प्रकृति का होता है, क्योंकि इनकी विद्युत् ऋणात्मकताओं में अधिक अंतर होता है, वहीं दूसरी ओर अधातुओं के स्वयं के मध्य बनाए गए यौगिक अधिकांशत: सहसंयोजी होते हैं, क्योंकि उनकी विद्युत् ऋणात्मकता में बहुत कम अंतर होता है। अधात्विक से धात्विक गुण में परिवर्तन को इनके द्वारा बनाए गए ऑक्साइड की प्रकृति के आधार पर समझाया जा सकता है। अधात्विक ऑक्साइड उदासीन अथवा अम्लीय होते हैं, जबकि धात्विक ऑक्साइड क्षारीय प्रकृति के होते हैं।

p–ब्लॉक में प्रत्येक समूह का पहला सदस्य अन्य सदस्यों से दो कारणों से भिन्न है। इनमें पहला कारण इनका छोटा आकार तथा दूसरा कारण वे सभी गुण हैं, जो आकार पर निर्भर करते हैं। अत: s–ब्लॉक के हलके तत्त्व लीथियम एवं बेरीलियम की भाँति p–ब्लॉक के भी सबसे हलके तत्व भिन्नता प्रदर्शित करते हैं। केवल p–ब्लॉक के तत्त्वों पर लागू दूसरी महत्त्वपूर्ण भिन्नता, गुरुतर तत्त्वों (तृतीय आवर्त के उपरांत के तत्त्व) के संयोजी कोश में d–कक्षकों की उपस्थिति है, जो द्वितीय आवर्त तक के तत्त्वों में नहीं होते हैं। p–ब्लॉक में द्वितीय आवर्त के तत्त्व, जो बोरॉन से प्रारंभ होते हैं, की अधिकतम संयोजकता चार (एक 2s तथा तीन 2p कक्षकों का उपयोग करते हुए) तक सीमित रहती है। इसके विपरीत p–समूह के तृतीय आवर्त के तत्त्व (जिनका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3s^23p^n$ होता है) में रिक्त 3d कक्षक उपस्थित होते हैं, जो 3p तथा 4s ऊर्जा–स्तर के मध्य होते हैं। इन d–कक्षकों का उपयोग करते हुए तृतीय आवर्त के तत्त्व अपनी संयोजकता को चार से अधिक बढ़ा सकते हैं। जैसे–जहाँ बोरॉन केवल $[BF_4]^-$ आयन बनाता है, वहीं ऐलुमीनियम $[ALF_6]^{3-}$ आयन देता है। इन d–कक्षकों की उपस्थिति गुरुतर तत्त्वों (Heavier Elements) के रसायन को कई अन्य प्रकार से प्रभावित करती है। आकार एवं d–कक्षकों की उपलब्धता का संयुक्त प्रभाव इन तत्त्वों की π बंध बनाने की क्षमता को प्रभावित करता है। समूह का प्रथम सदस्य अन्य गुरुतर सदस्यों से स्वयं के साथ (उदाहरणार्थ–C=C, C≡C, N≡N) एवं अन्य दूसरे वर्ग के तत्त्वों (उदाहरणार्थ–C=O, C=N, C≡N, N=O) के साथ $p\pi$- $p\pi$ बहुबंध बनाने की क्षमता में अंतर रखता है। गुरुतर तत्त्व

भी π बंध बनाते हैं, परंतु इनमें d–कक्षक ($d\pi$ –$p\pi$ अथवा $d\pi$ –$d\pi$) सम्मिलित होते हैं। चूँकि d–कक्षकों की ऊर्जा p–कक्षकों की ऊर्जा से अधिक होती है, अत: द्वितीय पंक्ति के तत्त्वों के $p\pi$–$p\pi$ बंधन की तुलना में d–कक्षकों का स्थायित्व में योगदान कम होता है, हालाँकि समान ऑक्सीकरण अवस्था वाले प्रथम सदस्य की तुलना में गुरुतर तत्त्वों की उपसहसंयोजक संख्या अधिक हो सकती है। उदाहरणार्थ– +5 ऑक्सीकरण अवस्था में P तथा N दोनों ऑक्सो ऋणायन NO_3^- (π–बंध के साथ तीन उपसहसंयोजन में सम्मिलित करते हुए नाइट्रोजन के एक p–कक्षक को) तथा PO_4^{3-} (s, p एवं d कक्षकों को π– बंध में सम्मिलित करते हुए) बनाते हैं। इस एकक में हम आवर्त सारणी के समूह 13 तथा 14 के तत्त्वों के रसायन का अध्ययन करेंगे।

11.1 समूह 13 के तत्त्व : बोरॉन परिवार

गुणों में इस समूह के तत्त्व बृहत्त भिन्नता प्रदर्शित करते हैं। बोरॉन (B) एक प्रारूपिक अधातु है, ऐलुमीनियम (Al) धातु है, परंतु इसके अनेक रासायनिक गुणधर्म बोरॉन के समान हैं, जबकि गैलियम (Ga), इंडियम (In), थैलियम (Tl) तथा निहोनियम गुणधर्मों में लगभग पूर्णत: धातु हैं।

बोरॉन एक दुर्लभ तत्त्व है। यह मुख्यत: आर्थोबोरिक अम्ल (H_3BO_3), बोरेक्स ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) तथा करनाइट ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$) के रूप में प्राप्त होता है। हमारे देश में बोरेक्स पूगा घाटी (लद्दाख) तथा सांभर झील (राजस्थान) में मिलता है। भू-पर्पटी (Earth Crust) में बोरॉन की बाहुल्यता 0.0001% (भारात्मक) से भी कम है। बोरॉन के दो समस्थानिक रूप ^{10}B (19%) तथा ^{11}B (81%) मिलते हैं। ऐलुमीनियम की धातुओं में सर्वाधिक बहुल्यता है और भू-पर्पटी में तत्वों की बाहुल्यता में इसका तीसरा स्थान है। द्रव्य मान के अनुसार यह भू-पर्पटी पर ऑक्सीजन (45.5%) तथा सिलिकन (27.7%) के पश्चात् सर्वाधिक पाया जाने वाला यह तीसरा (8.3%) तत्व है। ऐलुमीनियम के प्रमुख बॉक्साइट ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) तथा क्रायोलाइट (Na_3AlF_6) अयस्क हैं। हमारे देश में यह मुख्यत: मध्य प्रदेश, कर्नाटक, उड़ीसा तथा जम्मू में अभ्रक (Mica) के रूप में मिलता है। गैलियम, इंडियम तथा थैलियम प्रकृति में

सारणी 11.2 समूह 13 के तत्त्वों के परमाण्विक एवं भौतिक गुण

गुण	बोरॉन B	ऐलुमीनियम Al	गैलीयम Ga	इंडियम In	थैलियम Tl
परमाणु क्रमांक	5	13	31	49	81
परमाणु द्रव्यमान/g mol^{-1}	10.81	26.98	69.72	114.82	204.38
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	$[He]2s^2 2p^1$	$[Ne]3s^2 3p^1$	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
परमाणु त्रिज्या/pm[a]	(85)	143	135	167	170
आयनी त्रिज्या M^{3+}/pm[b]	(27)	53.5	62.0	80.0	88.5
आयनी त्रिज्या M^+/pm	-	-	120	140	150
आयनन एन्थैल्पी ($kJ\ mol^{-1}$) $\Delta_i H_1$	801	577	579	558	589
$\Delta_i H_2$	2427	1816	1979	1820	1971
$\Delta_i H_3$	3659	2744	2962	2704	2877
विद्युत् ऋणात्मकता[c]	2.0	1.5	1.6	1.7	1.8
घनत्व /g cm^{-3} 298 K पर	2.35	2.70	5.90	7.31	11.85
गलनांक / K	2453	933	303	430	576
क्वथनांक/ K	3923	2740	2676	2353	1730
$E^\ominus$/V, M^{3+}/M के लिए	-	–1.66	–0.56	–0.34	+1.26
$E^\ominus$/V, M^+/M के लिए	-	+0.55	-0.79 (अम्ल) –1.39 क्षारक)	–0.18	–0.34

[a]धात्विक त्रिज्या [b] 6-उपसहसंयोजन, [c] पॉलिंग स्केल

© NCERT not to be republished

बहुत कम मात्रा में मिलते हैं। निहोनियम एक संश्लेषित रेडियोएक्टिव तत्व है।

निहोनियम का संकेत Nh, परमाणु संख्या 113, परमाणु द्रव्यमान 286g mol^{-1}और इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Rn) $5f^{14}3d^{10}7s^2 7p^1$ है। इसे अल्प मात्रा में बना पाए हैं तथा इसके सबसे स्थायी समस्थानिक की अर्धायु 20 सेकंड है। इसलिए इसका रसायन ज्ञात नहीं हो सका है। यहाँ निहोनियम को छोड़कर समूह 13 के अन्य तत्त्वों के परमाण्वीय, भौतिक तथा रासायनिक गुणों का विवरण दिया गया है–

11.1.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

समूह–13 के तत्त्वों का बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^2np^1 होता है। अत: इस समूह के तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्रथम दो समूहों के तत्त्वों की तुलना में (जैसे एकक–10 में विवेचित किया गया है) अधिक जटिल होते हैं। इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में यही अंतर इस समूह के तत्त्वों के अन्य गुणों तथा इन तत्त्वों के रसायन को प्रभावित करता है।

11.1.2 परमाणु त्रिज्या

समूह में नीचे जाने पर प्रत्येक क्रमागत सदस्य में इलेक्ट्रॉनों का एक कोश जुड़ता है। अत: परमाणु त्रिज्या की वृद्धि संभावित होने के बावजूद विचलन देखा जा सकता है। Ga की परमाणु त्रिज्या Al की परमाणु त्रिज्या से कम है। आंतरिक क्रोड के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से यह देखा जा सकता है कि गैलियम में उपस्थित अतिरिक्त 10 *d* इलेक्ट्रॉन बढ़े हुए नाभिकीय आवेश की तुलना में बाह्य इलेक्ट्रॉनों पर दुर्बल परिरक्षण प्रभाव डालते हैं (एकक–3 देखें)। परिणामत: गैलियम की परमाणु त्रिज्या (135 pm) ऐलुमीनियम (143pm) की तुलना में कम होती है।

11.1.3 आयनन एन्थैल्पी

आयनन एन्थैल्पी, जैसा सामान्य प्रवृत्ति से आशा की जाती है, समूह में ऊपर से नीचे सामान्य रूप से नहीं घटती है। B से Al में कमी, आकार-वृद्धि के साथ जुड़ी हुई है। Al एवं Ga के मध्य तथा In व Tl के मध्य आयनन एन्थैल्पी की प्रेक्षित अनिरंतरता *d* एवं *f* इलेक्ट्रॉनों के कारण है, जिनका परिरक्षण प्रभाव बढ़े हुए नाभिकीय प्रभाव की क्षतिपूर्ति करने के लिए कम होता है।

आयनन एन्थैल्पी का क्रम $\Delta_i H_1 < \Delta_i H_2 < \Delta_i H_3$ है, जैसाकि अपेक्षित है। प्रत्येक तत्त्व की प्रथम तीन एन्थैल्पियों का योग उच्च होता है। यह इनके रासायनिक गुणों के अध्ययन में परिलक्षित होगा।

11.1.4 विद्युत् ऋणात्मकता

समूह–13 के तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर B से Al तक घटती है। तत्पश्चात् आंशिक वृद्धि होती है। ऐसा परमाण्वीय आकार में अनियमित वृद्धि के कारण होता है।

11.1.5 भौतिक गुणधर्म

बोरॉन प्रकृति में अधात्विक तत्त्व है। यह काले रंग का अत्यधिक कठोर पदार्थ है। इसके अनेक अपररूप मिलते हैं। क्रिस्टलीय जालक संरचना के कारण बोरॉन का गलनांक असाधारण रूप से उच्च होता है। इस समूह के अन्य तत्त्व निम्न गलनांक एवं उच्च वैद्युतचालकता वाले मुलायम ठोस होते है। यह ध्यान देने योग्य बात है कि गैलियम का गलनांक बहुत कम (303 K) होता है। अत: गर्मियों के दिनों में यह द्रव अवस्था में मिलता है। इसका उच्च क्वथनांक (2676 K) उच्च तापों के मापन के लिए इसे उपयोगी पदार्थ बनाता है। समूह–13 के तत्त्वों का घनत्व वर्ग में नीचे जाने पर बोरॉन से थैलियम तक बढ़ता जाता है।

11.1.6 रासायनिक गुणधर्म

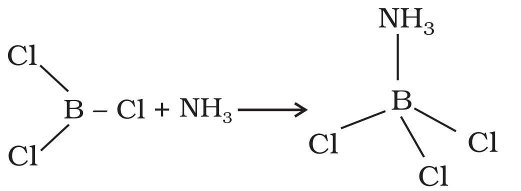
ऑक्सीकरण अवस्था एवं रासायनिक अभिक्रियाशीलता की प्रवृत्ति

छोटे आकार के कारण बोरॉन की प्रथम तीन आयनन एन्थैल्पियों का योग बहुत उच्च होता है। यह इसे न सिर्फ +3 ऑक्सीकरण अवस्था में आने से रोकता है, बल्कि केवल सहसंयोजक यौगिक बनाने के लिए बाध्य भी करता है। परंतु जब हम B से Al तक जाते हैं, तब Al की प्रथम तीन आयनन एन्थैल्पियों का योग उल्लेखनीय रूप से घट जाता है। इस प्रकार यह Al^{3+} आयन बनने की सामर्थ्य रखता है। यथार्थ में Al एक उच्च धनविद्युती तत्त्व है।

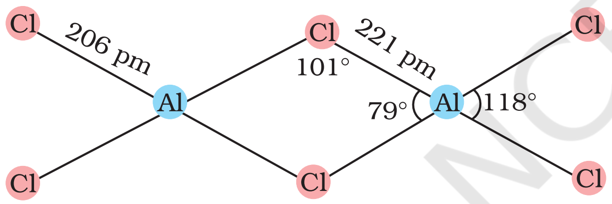
फिर भी वर्ग में नीचे *d* एवं *f* कक्षकों के दुर्बल परिरक्षण प्रभाव के कारण, बढ़ा हुआ नाभिकीय आवेश *ns* इलेक्ट्रॉनों को मजबूती से बाँधे रखता है (जो अक्रिय युग्म प्रभाव के लिए उत्तरदायी है)। इस प्रकार बंधन में इनकी सहभागिता को नियंत्रित करता है। परिणामस्वरूप बंधन में केवल *p*– कक्षक भाग लेते है। यथार्थ में Ga, In एवं Tl में +1 तथा +3 दोनों ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रेक्षित होती हैं। गुरुतर तत्त्वों के लिए +1 ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व उत्तरोत्तर बढ़ता जाता है: Al < Ga < In < Tl थैलियम में +1 ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी है, जबकि +3 ऑक्सीकरण अवस्था प्रकृति में उच्च ऑक्सीकारक है। ऊर्जा संबंधी कारणों से अपेक्षित +1 ऑक्सीकरण अवस्था वाले यौगिक +3 ऑक्सीकरण अवस्था की तुलना में अधिक आयनिक होते हैं।

इन तत्त्वों के त्रिसंयोजी अवस्था में अणुओं में केंद्रीय परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉनों की संख्या 6 होती है (उदाहरणार्थ–BF_3 में बोरॉन)। ऐसे इलेक्ट्रॉन न्यून अणु स्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करके लूइस अम्ल के समान व्यवहार करते हैं।

समूह में ऊपर से नीचे जाने पर आकार में वृद्धि के कारण लूइस अम्ल के समान व्यवहार करने की प्रवृत्ति कम होती जाती है। बोरॉन ट्राइक्लोराइड सरलतापूर्वक अमोनिया से एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर $BCl_3.NH_3$ उपसहसंयोजक यौगिक बनाता है।



इसी प्रकार $AlCl_3$ चतुष्फलकीय द्विलक बनाकर स्थायी हो जाता है।



चूँकि त्रिसंयोजी अवस्था में अधिकांश यौगिक सहसंयोजक होते हैं, अतः वे जल-अपघटित हो जाते हैं। उदाहरणार्थ– धात्विक ट्राइक्लोराइड जल अपघटन पर चतुष्फलकीय स्पीशीज़ $[M(OH)_4]^-$ बनाते हैं, जहाँ M की संकरण अवस्था sp^3 होती है। ऐलुमिनियम क्लोराइड अम्लीय जल-अपघटन करने पर अष्टफलकीय आयन $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ आयन बनाता है। इस संकुल आयन में Al के 3d कक्षक भाग लेते हैं। इसमें Al की संकरण अवस्था sp^3d^2 है।

उदाहरण 11.1

Al^{3+}/Al एवं Tl^{3+}/Tl के लिए मानक इलेक्ट्रोड विभव $E^{\ominus}$ क्रमशः –1.66 V एवं + 1.26 V हैं। विलयन में M^{3+} आयन बनने का अनुमान लगाइए एवं दोनों धातुओं के धनविद्युती गुण की तुलना कीजिए।

हल

दोनों अर्धसेलों के मानक इलेक्ट्रॉड विभव बताते हैं कि ऐलुमिनियम में Al^{3+} (aq) आयन बनाने की प्रवृत्ति अधिक रहती है, जबकि Tl^{3+} विलयम में न सिर्फ अस्थायी है, बल्कि प्रबल ऑक्सीकारक भी है। अतः विलयन में Tl^{3+} की तुलना में Al^{3+} अधिक स्थायी है। +3 आयन बनाने के कारण ऐलुमीनियम थैलियम की तुलना में अधिक धनविद्युती है।

(i) वायु के प्रति अभिक्रियाशीलता

क्रिस्टलीय स्वरूप में बोरॉन अक्रियाशील है। वायु के संपर्क में आने पर ऐलुमिनियम की सतह पर ऑक्साइड की पतली परत बन जाती है, जो और अधिक क्षय होने से धातु को रोकती है। अक्रिस्टलीय बोरॉन तथा ऐलुमिनियम वायु के संपर्क में गरम किए जाने पर क्रमशः B_2O_3 तथा Al_2O_3 बनाते हैं। उच्च ताप पर ये डाइनाइट्रोजन के साथ क्रिया कराने पर नाइट्राइड बनाते हैं।

$$2E(s) + 3O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2E_2O_3(s)$$

$$2E(s) + N_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2EN(s) \quad (E = \text{तत्त्व})$$

समूह में नीचे जाने पर इनके ऑक्साइड की प्रकृति परिवर्तित होती जाती है। बोरॉन ट्राइऑक्साइड अम्लीय प्रकृति का होता है तथा क्षारकीय (धात्विक) ऑक्साइड से क्रिया करके धात्विक बोरेट बनाता है। ऐलुमिनियम तथा गैलियम के ऑक्साइड उभयधर्मी प्रकृति के होते हैं, जबकि इंडियम तथा थैलियम के ऑक्साइड गुणधर्मों में क्षारकीय प्रकृति के होते हैं।

(ii) अम्ल एवं क्षार के प्रति अभिक्रियाशीलता

बोरॉन अम्ल एवं क्षार के साथ कोई क्रिया नहीं करता है, परंतु ऐलुमिनियम खनिज अम्लों तथा जलीय क्षारों में घुल जाता है। फलतः ऐलुमिनियम उभयधर्मी गुण प्रदर्शित करता है। ऐलुमिनियम तनु HCl में घुलकर डाइहाड्रोजन निष्कासित करता है।

$$2Al(s) + 6HCl(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 6Cl^-(aq) + 3H_2(g)$$

सांद्र नाइट्रिक अम्ल Al की सतह पर ऑक्साइड की सतह बनाकर उसे निष्क्रिय कर देता है। ऐलुमिनियम जलीय क्षारों से क्रिया करके डाइहाइड्रोजन विसर्जित करता है।

$$2Al(s) + 2NaOH(aq) + 6H_2O(l)$$
$$\downarrow$$
$$2\,Na^+[Al(OH)_4]^-(aq) + 3H_2(g)$$

सोडियम ट्रेट्राहाइड्रॉक्सो
ऐलुमिनेट (III) आयन

(iii) हैलोजेनों के प्रति अभिक्रियाशीलता

TlI_3 को छोड़कर समूह-13 के तत्त्व हैलोजेन से क्रिया करके ट्राइहैलाइड बनाते हैं।

$$2E(s) + 3X_2(g) \rightarrow 2EX_3(s) \quad (X = F, Cl, Br, I)$$

© NCERT not to be republished

उदाहरण 11.2

निर्जलीय ऐलुमीनियम क्लोराइड की बोतल के चारों ओर श्वेत धूम बन जाते हैं। इसका कारण बताइए।

हल

निर्जलीय ऐलुमीनियम क्लोराइड वायुमंडलीय नमी के साथ आंशिक रूप से जल अपघटित होकर HCl गैस विसर्जित करता है। यह नमीयुक्त HCl श्वेत धूम के रूप में दिखाई देती है।

11.2 बोरॉन की प्रवृत्ति तथा असंगत व्यवहार

समूह-13 के तत्त्वों के रासायनिक व्यवहार का अध्ययन करने पर कुछ महत्त्वपूर्ण तथ्य सामने आते हैं। इस समूह के सभी तत्त्वों के ट्राइक्लोराइड, ब्रोमाइड एवं आयोडाइड सहसंयोजक प्रकृति के होने के कारण जल-अपघटित हो जाते हैं। बोरॉन के अतिरिक्त अन्य सभी तत्त्वों की चतुष्फलकीय स्पीशीज़ $[M(OH)_4]^-$ तथा अष्टफलकीय $[M(H_2O)_6]^{3+}$ स्पीशीज़ जलीय विलयन में उपस्थित रहते हैं।

तत्त्वों के एकलक (Monomeri) ट्राइहैलाइड, इलेक्ट्रॉन न्यून होने के कारण प्रबल लूइस अम्ल के समान व्यवहार करते हैं। लूइस क्षार (जैसे–NH_3 आदि) एक इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान कर ऐसे यौगिकों के केंद्रीय परमाणु का अष्टक पूर्ण करते हैं।

$$F_3B + :NH_3 \longrightarrow F_3B \leftarrow NH_3$$

बोरॉन में *d*-कक्षक अनुपस्थित रहते हैं। फलत: इसकी अधिकतम संयोजकता 4 हो सकती है। चूँकि Al तथा अन्य तत्त्वों में *d* कक्षक उपस्थित होते हैं, अत: इनकी अधिकतम संयोजकता 4 से अधिक हो सकती है। अधिकांश अन्य धातु हैलाइड (उदाहरणार्थ–$AlCl_3$) सेतुबंध हैलोजेन परमाणु द्वारा द्विफलकीय हो जाते हैं (Al_2Cl_6)। इन धातु यौगिकों में सेतुबंध हैलोजेन अणुओं से इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर अपना अष्टक पूर्ण करते हैं।

उदाहरण 11.3

बोरॉन BF_6^{3-} आयन नहीं बना सकता है। इसकी व्याख्या कीजिए।

हल

बोरॉन में *d*-कक्षक की अनुपस्थिति के कारण यह अपने अष्टक का प्रसार करने में असमर्थ होता है। अत: इसकी अधिकतम संयोजकता 4 से अधिक नहीं हो सकती है।

11.3 बोरॉन के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिक

बोरॉन के कुछ उपयोगी यौगिक बोरेक्स, ऑर्थोबोरिक अम्ल तथा डाइबोरेन हैं। इनके रसायन का अध्ययन हम संक्षेप में करेंगे।

11.3.1 बोरेक्स

यह बोरॉन का महत्त्वपूर्ण यौगिक है। यह श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है, जिसका सूत्र $Na_2B_4O_7.10H_2O$ होता है। तथ्यात्मक रूप से इसमें चतुष्केंद्रीय इकाइयाँ $\left[B_4O_5(OH)_4\right]^{2-}$ होती हैं। अत: इसका उपयुक्त सूत्र $Na_2[B_4O_5(OH)_4].8H_2O$ होता है। बोरेक्स जल में घुलकर क्षारीय विलयन बनाता है।

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightarrow 2NaOH + \underset{\text{आर्थोबोरिक अम्ल}}{4H_3BO_3}$$

गरम किए जाने पर बोरेक्स पहले जल के अणु का निष्कासन करता है तथा फूल जाता है। पुन: गरम किए जाने पर यह एक पारदर्शी द्रव में परिवर्तित हो जाता है, जो काँच के समान एक ठोस में परिवर्तित हो जाता है। उसे **बोरेक्स मनका** (Borax Bead) कहते हैं–

$$Na_2B_4O_7.10H_2O \xrightarrow{\Delta} Na_2B_4O_7 \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{सोडियम मेटाबोरेट}}{2NaBO_2} + \underset{\text{बोरिक ऐनहाइड्राइड}}{B_2O_3}$$

वभिन्न संक्रमण तत्त्वों के मेटाबोरेट का विशिष्ट रंग होता है, जिसके आधार पर इन तत्त्वों की पहचान में बोरेक्स मनका परीक्षण (Borax Bead Test) का उपयोग प्रयोगशालाओं में होता है। उदाहरणार्थ–जब बोरेक्स को कोबाल्ट ऑक्साइड (CoO) के साथ बुन्सन बर्नर पर गरम किया जाता है, तब नीले रंग का मनका $[Co(BO_2)_2]$ बनता है।

11.3.2 आर्थोबोरिक अम्ल

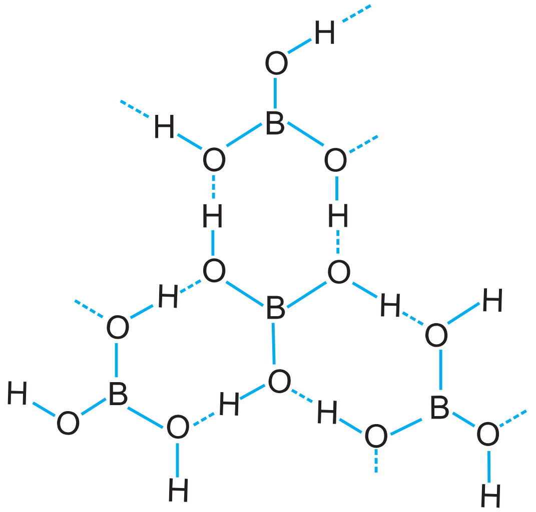
आर्थोबोरिक अम्ल H_3BO_3 एक श्वेत क्रिस्टलीय ठोस होता है, जिसका साबुनी स्पर्श होता है। यह जल में अल्पविलेय, परंतु गरम जल में पूर्ण विलेय होता है। इसे बोरेक्स के जलीय विलयन को अम्लीकृत करके बनाया जा सकता है।

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 2NaCl + 4B(OH)_3$$

इसे बोरॉन के अधिकांश यौगिकों (जैसे–हैलाइड, हाइड्राइड

© NCERT not to be republished

आदि) के जल-अपघटन द्वारा (जल तथा दुर्बल अम्ल से क्रिया करके) बनाया जा सकता है। इसकी परतीय संरचना होती है, जहाँ BO_3 की इकाइयाँ हाइड्रोजन बंध द्वारा जुड़ी रहती हैं (चित्र 11.1)।



चित्र 11.1 बोरिक अम्ल की संरचना में बिंदुकृत रेखाएँ हाइड्रोजन आबंध को प्रदर्शित करती हैं

बोरिक अम्ल एक दुर्बल क्षारीय अम्ल है। यह प्रोटोनी अम्ल नहीं है, परंतु हाइड्रॉक्सिल आयनों से एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करने के कारण लूइस अम्ल की भाँति व्यवहार करता है।

$$B(OH)_3 + 2HOH \rightarrow [B(OH)_4]^- + H_3O^+$$

370 K से अधिक ताप पर गरम किए जाने पर आर्थोबोरिक अम्ल मेटाबोरिक अम्ल (HBO_2) बनाता है, जो और अधिक गरम करने पर बोरिक ऑक्साइड (B_2O_3) में परिवर्तित हो जाता है।

$$H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta} HBO_2 \xrightarrow{\Delta} B_2O_3$$

उदाहरण 11.4

बोरिक अम्ल को एक दुर्बल अम्ल क्यों माना गया है?

हल

बोरिक अम्ल को एक दुर्बल अम्ल इसलिए माना गया है, क्योंकि यह अपने प्रोटॉन का निष्कासन नहीं करता है। यह जल के अणु से हाइड्रॉक्सिल आयन (OH^-) ग्रहण करके अपना अष्टक पूर्ण करता है तथा H^+ निष्कासित करता है।

11.3.3 डाइबोरेन, B_2H_6

बोरॉन का ज्ञात सरलतम हाइड्राइड डाइबोरेन है। इसे डाइएथिल ईथर की उपस्थिति में बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड की $LiAlH_4$ से क्रिया करके बनाया जाता है।

$$4BF_3 + 3\ LiAlH_4 \rightarrow 2B_2H_6 + 3LiF + 3AlF_3$$

प्रयोगशाला में डाइबोरेन बनाने हेतु सोडियम बोरोहाइड्राइड का ऑक्सीकरण आयोडीन के साथ किया जाता है।

$$2NaBH_4 + I_2 \rightarrow B_2H_6 + 2NaI + H_2$$

औद्योगिक रूप से डाइबोरेन बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड तथा सोडियम हाइड्राइड की क्रिया द्वारा बनाया जाता है।

$$2BF_3 + 6NaH \xrightarrow{450K} B_2H_6 + 6NaF$$

डाइबोरेन अत्यंत जहरीली रंगहीन गैस है, जिसका क्वथनांक 180 K है। यह वायु के संपर्क में आने पर स्वयं जल उठती है। यह ऑक्सीजन की उपस्थिति में अत्यधिक ऊर्जा का उत्सर्जन करते हुए जलता है।

$$B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O;$$

$$\Delta_c H^\ominus = -1976\ kJ\ mol^{-1}$$

अधिकांश उच्च बोरेन भी वायु के संपर्क में आने पर स्वयं जलने लगते हैं। बोरेन जल के साथ तेजी से जल-अपघटित होकर बोरिक अम्ल देते हैं।

$$B_2H_6\ (g) + 6H_2O(l) \rightarrow 2B(OH)_3(aq) + 6H_2(g)$$

डाइबोरेन लूइस क्षारों (L) के साथ विदलन अभिक्रिया पर एक बोरेन योगोत्पाद ($BH_3.L$) देता है।

$$B_2H_6 + 2\ NMe_3 \rightarrow 2BH_3\ .NMe_3$$

$$B_2H_6 + 2\ CO \rightarrow 2BH_3\ .\ CO$$

डाइबोरेन पर अमोनिया की अभिक्रिया से प्रारंभ में $B_2H_6.2NH_3$ बनता है, जिसे सूत्र $[BH_2(NH_3)_2^+]\ [BH_4]^-$ द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। यह और अधिक गरम करने पर $B_3N_3H_6$ देता है। इसे एकांतर BH एवं NH समूहों के साथ वलय-संरचना के परिप्रेक्ष्य में अकार्बनिक बेंजीन (Inorganic Benzene) के रूप में जाना जाता है।

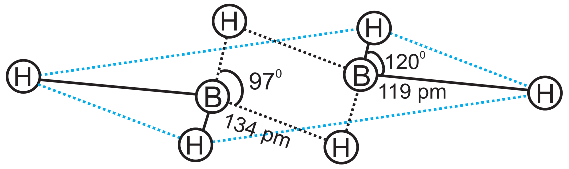
$$3B_2H_6 + 6NH_3 \rightarrow 3[BH_2(NH_3)_2]^+$$

$$[BH_4]^- \xrightarrow{Heat} 2B_3N_3H_6 + 12H_2$$

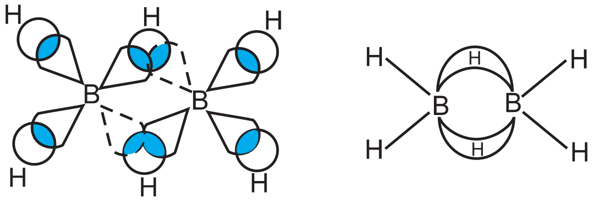
डाइबोरेन की संरचना को चित्र 11.2 (क) द्वारा दर्शाया गया है। इसमें सिरेवाले चार हाइड्रोजन परमाणु तथा दो बोरॉन परमाणु एक ही तल में होते हैं। इस तल के ऊपर तथा नीचे दो सेतुबंध (Bridging) हाइड्रोजन परमाणु होते

© NCERT not to be republished

हैं। सिरेवाले चार B – H बंध सामान्य द्विकेंद्रीय-द्विइलेक्ट्रॉन (Two Centre-two Electron) बंध बनाते हैं, जबकि दो सेतुबंध (B – H – B) बंध भिन्न प्रकार के होते हैं, जिन्हें 'त्रिकेंद्रीय द्विइलेक्ट्रॉन बंध' कहते हैं। चित्र 11.2 (ख)।



***चित्र 11.2 (क)** डाइबोरेन की (B_2H_6) संरचना*



(ख)

***चित्र 11.2 (ख)** डाइबोरेन में बंधन। डाइबोरेन में प्रत्येक बोरॉन परमाणु sp^3 संकरित होता है। इन चार sp^3 संकरित कक्षकों में से एक इलेक्ट्रॉनरहित होता है, जिसे बिंदुकृत रेखाओं (Dotted Lines) द्वारा दर्शाया गया है। सिरेवाले B – H सामान्य द्विकेंद्रीय-द्विइलेक्ट्रॉन (2c – 2e) बंधे हैं, जबकि दो सेतुबंध (B – H – B) त्रिकेंद्रीय-द्विइलेक्ट्रॉन (3c – 2e) है। इसे 'केलाबंध' (Banana Bond) भी कहते हैं।*

बोरॉन, हाइड्राइडोबोरेट की एक शृंखला का निर्माण करता है, जिसमें चतुष्फलकीय $[BH_4]^-$ आयन प्रमुख है। विभिन्न धातुओं के टेट्राहाइड्राइडोबोरेट ज्ञात हैं। लीथियम तथा सोडियम के टेट्राहाइड्राइडोबोरेट को **बोरोहाइड्राइड** भी कहते हैं। इन्हें धातु हाइड्राइड की डाइऐथिलईथर की उपस्थिति में डाइबोरेन से अभिक्रिया करके बनाया जा सकता है।

$$2MH + B_2H_6 \rightarrow 2\ M^+\ [BH_4]^-$$

(M = Li अथवा Na)

कार्बनिक संश्लेषणों में दोनों $LiBH_4$ तथा $NaBH_4$ का उपयोग अपचायक के रूप में होता है। अन्य धात्विक बोराहाइड्राइड बनाने में इन्हें प्रारंभिक पदार्थ (Starting Material) के रूप में उपयोग में लाया जाता है।

11.4 बोरॉन, ऐलुमीनियम तथा इनके यौगिकों के उपयोग

उच्च गलनांक, निम्न घनत्व, निम्न वैद्युतचालकता तथा अत्यधिक कठोर (Refractory) होने के कारण बोरॉन के अनेक अनुप्रयोग हैं। बोरॉन तंतुओं (Fibers) का उपयोग बुलेटप्रूफ जैकेट बनाने में तथा वायुयानों के हलके सघन पदार्थों के निर्माण में होता है। बोरॉन-10 (^{10}B) समस्थानिक में न्यूट्रॉन-अवशोषण की अत्यधिक क्षमता होती है। अतः नाभिकीय उद्योगों में धात्विक बोराइडों का उपयोग परिरक्षण कवच (Protective Shield) तथा नियंत्रक छड़ों (Control Rods) के रूप में होता है। बोरेक्स तथा बोरिक अम्ल का मुख्य औद्योगिक उपयोग उच्च ताप सह काँच (Heat Resistant Glasses), जैसे–पाइरेक्स (Pyrex), ग्लासवुल तथा फाइबर ग्लास बनाने में होता है। बोरेक्स का उपयोग धातुओं के टाँका लगाने (Soldering) के लिए गालक (Flux) के रूप में; ऊष्मा, धब्बा (Strain) तथा खरोंच-प्रतिरोधी मिट्टी के बरतन बनाने में एवं औषधकृत साबुन में घटक के रूप में होता है। बोरिक अम्ल के जलीय विलयन का उपयोग सामान्यतः मंद पूर्तिरोधी के रूप होता है।

ऐलुमीनियम रजत श्वेत (Silvery White) रंग की एक चमकीली धातु है, जिसमें उच्च तनन सामर्थ्य (Tensile Strength) होती है। इसकी वैद्युत एवं ऊष्मीय चालकता उच्च होती है। भार से भार आधार (Weight to Weight Basis) पर ऐलुमीनियम की चालकता कॉपर से दुगुनी होती है। दैनिक जीवन तथा उद्योगों में ऐलुमीनियम का अत्यधिक उपयोग होता है। यह Cu, Mn, Mg, Si तथा Zn के साथ मिश्रधातु का निर्माण करता है। ऐलुमीनियम तथा इसकी मिश्रधातुओं को विशिष्ट आकृति (जैसे–पाइप, ट्यूब, छड़, पन्नी, तार, प्लेट आदि) दी जा सकती है। इससे इसका उपयोग बरतन बनाने के कार्य, निर्माण, पैकिंग, हवाई जहाज तथा यातायात उद्योगों में होता है। चूँकि ऐलुमीनियम की प्रकृति विषैली (Toxic Nature) होती है। अतः घरेलू कार्यों में ऐलुमीनियम तथा इसके यौगिकों का उपयोग कम होने लगा है।

11.5 समूह-14 के तत्त्व : कार्बन परिवार

कार्बन, सिलिकन, जर्मेनियम, टिन, लेड तथा फ्लेरोवियम समूह 14 के तत्त्व हैं। कार्बन भू-पर्पटी में पाया जानेवाला सत्रहवाँ अतिबाहुल्य (Most Abundant) तत्त्व है। यह प्रकृति में स्वतंत्र एवं संयुक्त अवस्था में बहुतायत से पाया जाता है। तत्त्व अवस्था में यह कोयला, ग्रैफाइट तथा हीरा में मिलता है, जबकि संयुक्त अवस्था में यह धातु कार्बोनेट, हाइड्रोकार्बन तथा वायु में कार्बन डाइऑक्साइड गैस (0.03%) के रूप में मिलता है। यह

© NCERT not to be republished

कहा जा सकता है कि कार्बन संसार का सबसे चंचल तत्त्व है, जो अन्य तत्त्वों (जैसे–डाइहाइड्रोजन, डाइऑक्सीजन, क्लोरीन, सल्फर आदि) से योग करके जीवित ऊतकों से दवाओं एवं प्लास्टिक तक का निर्माण करता है। कार्बनिक रसायन विज्ञान कार्बन के यौगिकों पर ही आधारित है। यह जीवित प्राणियों का आवश्यक घटक है। प्राकृतिक रूप से कार्बन के दो स्थायी समस्थानिक ^{12}C तथा ^{13}C मिलते हैं। इसके अतिरिक्त एक अन्य समस्थानिक ^{14}C भी उपस्थित रहता है। यह एक रेडियोऐक्टिव समस्थानिक है, जिसकी अर्धायु 5770 वर्ष है। इसका उपयोग रेडियो कार्बन अंकन (Radio Carbon Dating) में होता है। सिलिकन भू-पर्पटी में बाहुल्यता से पाया जानेवाला (27.7% भार में) द्वितीय तत्त्व है। यह प्रकृति में सिलिका तथा सिलिकेट के रूप में उपस्थित रहता है। यह सिलिकन, सिरेमिक, काँच तथा सीमेन्ट का महत्त्वपूर्ण घटक है। जर्मेनियम अति सूक्ष्म मात्रा में उपस्थित रहता है। मुख्यतः टिन स्टोन (केसिटेराइट), SnO_2 टिन से तथा गैलेना (PbS) अयस्क से लेड प्राप्त किया जाता है। फ्लेरोवियम संश्लेषित रेडियोएक्टिव तत्व है।

जर्मेनियम तथा सिलिकन की शुद्धतम अवस्था का उपयोग ट्रांजिस्टर तथा अर्धचालक युक्ति (Semi Conductor Device) बनाने में होता है।

फ्लेरोवियम का प्रतीक Fl है। इसकी परमाणु संख्या 114 तथा परमाणु द्रव्यमान 289g mol^{-1} तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Rn] $5f^{14}\ 6d^{10}\ 7s^2\ 7p^2$ है। इसे बहुत कम मात्रा में बनाया जा सका है। इसकी अर्धायु बहुत कम है। इसका रसायन अभी तक ज्ञात नहीं है। फ्लेरोवियम को छोड़कर यहाँ समूह–14 के अन्य तत्त्वों के महत्त्वपूर्ण परमाण्वीय एवं भौतिक गुण तथा उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 11.3 में दिए गए हैं। कुछ परमाण्वीय, भौतिक एवं रासायनिक गुणों की व्याख्या नीचे की जा रही है।

11.5.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

समूह–14 के तत्त्वों का संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2\ np^2$ होता है। इस समूह के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में भी आंतरिक क्रोड भिन्न होता है।

सारणी 11.3 समूह 14 के तत्त्वों के परमाण्विक एवं भौतिक गुण

गुण		कार्बन C	सिलिकन Si	जर्मेनियम Ge	टिन Sn	लेड Pb
परमाणु क्रमांक		6	14	32	50	82
परमाणु द्रव्यमान/g mol^{-1}		12.01	28.09	72.60	118.71	207.2
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास		$[He]2s^22p^2$	$[Ne]3s^23p^2$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2\ 5p^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
सहसंयोजक त्रिज्या/pm[a]		77	118	122	140	146
आयनी त्रिज्या M^{4+}/pm[b]		–	40	53	69	78
आयनी त्रिज्या M^{2+}/pm[b]		–	–	73	118	119
आयनन एन्थैल्पी/kJ mol^{-1}	Δ_iH_1	1086	786	761	708	715
	Δ_iH_2	2352	1577	1537	1411	1450
	Δ_iH_3	4620	3228	3300	2942	3081
	Δ_iH_4	6220	4354	4409	3929	4082
विद्युत् ऋणात्मकता[c]		2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
घनत्व[d]/g cm^{-3}		3.51[e]	2.34	5.32	7.26[f]	11.34
गलनांक/K		4373	1693	1218	505	600
क्वथनांक/K		–	3550	3123	2896	2024
विद्युत्-प्रतिरोधकता /ohm cm (293 K)		$10^{14}–10^{16}$	50	50	10^{-5}	2×10^{-5}

[a] M^{IV} ऑक्सीकरण अवस्था के लिए; [b] 6–उपसहसंयोजक; [c] पॉलिंग मापक्रम; [d] 293 K; [e] हीरा के लिए; ग्रैफाइट का घनत्व 2.22 है; [f] β-रूप (कमरे के ताप पर स्थायी)।

© NCERT not to be republished

11.5.2 सहसंयोजक त्रिज्या

कार्बन से सिलिकन की सहसंयोजक त्रिज्या में उल्लेखनीय वृद्धि तब होती है, जब Si से Pb तक सहसंयोजक त्रिज्या में आंशिक वृद्धि होती है। *d*- तथा *f*- कक्षकों के पूर्णपूरित होने के कारण ऐसा होता है।

11.5.3 आयनन एन्थैल्पी

समूह–14 के तत्त्वों की प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मान समूह–13 के संगत तत्त्वों की अपेक्षा अधिक होते हैं।

यहाँ पर भी आंतरिक क्रोड इलेक्ट्रॉनों का प्रभाव परिलक्षित होता है। सामान्यतया समूह में नीचे जाने पर आयनन एन्थैल्पी घटती है। Si से Ge, Ge से Sn तक अल्प न्यूनता एवं Sn से Pb तक अल्पवृद्धि, मध्यवर्ती *d* तथा *f* इलेक्ट्रॉनों के दुर्बल परिरक्षण प्रभाव एवं परमाणु के बढ़े आकार का परिणाम है।

11.5.4 विद्युत् ऋणात्मकता

छोटे आकार के कारण समूह–14 के तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता का मान समूह–13 के संगत तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता के मान से थोड़ा सा अधिक होता है। Si से Pb तक तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता का मान लगभग समान होता है।

11.5.5 भौतिक गुणधर्म

समूह–14 के सभी तत्त्व ठोस हैं। कार्बन–सिलिकन अधातु और जर्मेनियम उपधातु है, जबकि टिन तथा लेड कम गलनांक वाली मुलायम धातु है। समूह–14 के तत्त्वों के गलनांक एवं क्वथनांक समूह–13 के तत्त्वों के गलनांक एवं क्वथनांक की तुलना में अधिक होते हैं।

11.5.6 रासायनिक गुणधर्म

ऑक्सीकरण अवस्था तथा रासायनिक अभिक्रियाशीलता की प्रवृति

समूह–14 के तत्त्वों के बाह्यतम कोश में चार इलेक्ट्रॉन होते हैं। इन तत्त्वों द्वारा सामान्यत: +4 तथा +2 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाई जाती है। कार्बन ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करता है। चूँकि प्रथम चार आयनन एन्थैल्पी का योग अति उच्च होता है, अत: +4 ऑक्सीकरण अवस्था में अधिकतर यौगिक सहसंयोजक प्रकृति के होते हैं। इस समूह के गुरुतर तत्त्वों में Ge < Sn < Pb क्रम में +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने की प्रवृत्ति बढ़ती जाती है। सहसंयोजक कोश में ns^2 इलेक्ट्रॉन के बंधन में भाग नहीं लेने के कारण यह होता है। इन दो ऑक्सीकरण अवस्थाओं का सापेक्षिक स्थायित्व वर्ग में परिवर्तित होता है। कार्बन तथा सिलिकन मुख्यत: +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। जर्मेनियम की +4 ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होती है, जबकि कुछ यौगिकों में +2 ऑक्सीकरण अवस्था भी मिलती है। टिन ऐसी दोनों अवस्थाओं में यौगिक बनाता है (+2 ऑक्सीकरण अवस्था में टिन अपचायक के रूप में कार्य करता है)। +2 ऑक्सीकरण अवस्था में लेड के यौगिक स्थायी होते हैं, जबकि इसकी +4 अवस्था प्रबल ऑक्सीकरक है। चतु:संयोजी अवस्था में अणु के केंद्रीय परमाणु पर आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं [उदाहरणार्थ– (CCl_4)]। इलेक्ट्रॉन परिपूर्ण अणु होने के कारण सामान्यतया इलेक्ट्रॉनग्राही या इलेक्ट्रॉनदाता स्पीशीज़ की अपेक्षा इनसे नहीं की जाती है। यद्यपि कार्बन अपनी सहसंयोजकता +4 का अतिक्रमण नहीं कर सकता है, परंतु समूह के अन्य तत्त्व ऐसा करते हैं। यह उन तत्त्वों में d-कक्षकों की उपस्थिति के कारण होता है। यही कारण है कि ऐसे तत्त्वों के हैलाइड जल अपघटन के उपरांत दाता स्पीशीज़ (Donar Species) से इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके संकुल बनाते हैं। उदाहरणार्थ–कुछ स्पीशीज़ [जैसे–(SiF_6^{2-}, $GeCl_6$])$^{2-}$, ($Sn(OH)_6$)$^{2-}$] ऐसी होती हैं, जिनके केंद्रीय परमाणु sp^3d^2 संकरित होते हैं।

(i) ऑक्सीजन के प्रति अभिक्रियाशीलता

इस समूह के सभी सदस्य ऑक्सीजन की उपस्थिति में गरम किए जाने पर ऑक्साइड बनाते हैं। ये मुख्यत: दो प्रकार के होते हैं–मोनोऑक्साइड तथा डाइऑक्साइड। इनके सूत्र क्रमश: MO तथा MO_2 हैं। SiO का अस्तित्व केवल उच्च ताप पर होता है। उच्च ऑक्सीकरण अवस्था वाले ऑक्साइड निम्न ऑक्सीकरण अवस्था वाले ऑक्साइड की तुलना में अम्लीय प्रकृति के होते हैं। डाइऑक्साइड (जैसे–CO_2, SiO_2 तथा GeO_2) अम्लीय हैं, जबकि SnO_2 तथा PbO_2 उभयधर्मी प्रकृति के होते हैं। मोनोऑक्साइड में CO उदासीन तथा GeO अम्लीय हैं, जबकि SnO तथा PbO उभयधर्मी हैं।

उदाहरण 11.5

समूह–14 में से उन सदस्य (या सदस्यों) को चुनिए, जो
(i) सबसे अधिक अम्लीय डाइऑक्साइड बनाता है;
(ii) सामान्यत: +2 ऑक्सीकरण अवस्था में मिलता है;
(iii) अर्द्धचालक (या अर्द्धचालकों) के रूप में प्रयोग में आता है।

हल

(i) कार्बन (ii) लेड (iii) सिलिकन तथा जर्मेनियम

© NCERT not to be republished

(ii) जल के प्रति क्रियाशीलता

कार्बन, सिलिकन तथा जर्मेनियम जल के द्वारा प्रभावित नहीं होते हैं। टिन, भाप को वियोजित कर डाइऑक्साइड बनाता है तथा डाइहाइड्रोजन गैस देता है–

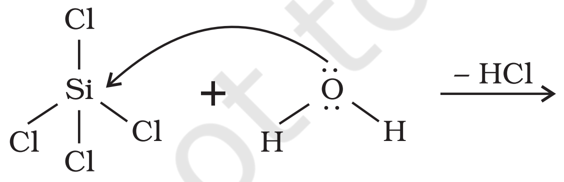
$$Sn + 2H_2O \xrightarrow{\Delta} SnO_2 + 2H_2$$

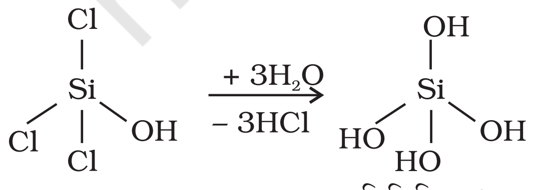
लेड जल से अप्रभावित रहता है। ऐसा शायद ऑक्साइड की रक्षण फिल्म (Protection film) बनने के कारण होता है।

(iii) हैलोजन के प्रति अभिक्रियाशीलता

समूह-14 के तत्त्व MX_2 तथा MX_4 ($X = F, Cl, Br, I$) प्रकार के हैलाइड बनाते हैं। कार्बन के अतिरिक्त अन्य सभी सदस्य उपयुक्त परिस्थितियों में हैलोजन से क्रिया करके सीधे हैलाइड बनाते हैं। अधिकांश MX_4 सहसंयोजक प्रकृति के होते हैं। इन हैलाइडों में केंद्रीय परमाणु sp^3 संकरित अवस्था में तथा अणु चतुष्फलकीय आकृति में होता है। SnF_4 तथा PbF_4 अपवाद हैं। ये आयनिक प्रकृति के होते हैं। PbI_4 का अस्तित्व नहीं है, क्योंकि Pb – I बंध (जो प्रारंभ में बनता है) इतनी ऊर्जा उत्पन्न नहीं कर पाता है कि इससे $6s^2$ इलेक्ट्रॉन का वियुग्मन हो सके तथा एक इलेक्ट्रॉन के उच्च कक्षक में उत्तेजन से चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन प्राप्त हो सकें। इस समूह के Ge से Pb तक के उच्चतर सदस्य MX_2 प्रकार के हैलाइड बनाने की भी प्रवृत्ति रखते हैं। रासायनिक एवं ऊष्मीय स्थायित्व के आधार पर GeX_2 की तुलना में GeX_4 अधिक स्थायी है, जबकि PbX_4 की तुलना में PbX_2 अधिक स्थायी होता है। CCl_4 के अतिरिक्त अन्य सभी टेट्राहेलाइड आसानी से जल अपघटित हो जाते हैं, क्योंकि केंद्रीय परमाणु जल के ऑक्सीजन परमाणु से *d*– कक्षक में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर सकते हैं।

$SiCl_4$ का उदाहरण लेकर जल-अपघटन प्रक्रिया को समझा जा सकता है। यदि Si के *d*- कक्षक में जल से एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर $SiCl_4$ प्रारंभिक तौर पर जल अपघटित होता है, तो अंततः $SiCl_4$, इस प्रकार $Si(OH)_4$ में जल अपघटित हो जाता है–





सिलिसिक अम्ल

उदाहरण 11.6

$[SiF_6]^{2-}$ ज्ञात है, जबकि $[SiCl_6]^{2-}$ अज्ञात है। इसके संभावित कारण दीजिए।

हल

इसके मुख्य कारण निम्नलिखित हैं–

(i) सिलिकन परमाणु का आकार छोटा होने के कारण इसके चारों ओर क्लोरीन के छः बड़े आकार वाले परमाणु व्यवस्थित नहीं हो पाते हैं।

(ii) क्लोरीन परमाणु के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म तथा सिलिकन परमाणु के मध्य अन्योन्य क्रिया अधिक प्रबल नहीं होती है।

11.6 कार्बन की महत्त्वपूर्ण प्रवृत्तियाँ एवं असामान्य व्यवहार

अन्य समूहों के प्रथम सदस्यों की भाँति इस समूह का प्रथम सदस्य कार्बन अपने समूह के अन्य सदस्यों से भिन्न व्यवहार प्रदर्शित करता है। इसके छोटे आकार, उच्च विद्युत् ऋणात्मकता, उच्च आयनन एन्थैल्पी तथा *d*–कक्षकों की अनुपलब्धता के कारण ऐसा होता है।

कार्बन में केवल *s*– तथा *p*–कक्षक ही बंधन के लिए उपलब्ध रहते हैं। अतः यह अपने चारों ओर केवल चार इलेक्ट्रॉन युग्म ही समायोजित (accommodate) कर सकता है। यही कारण है कि इसकी अधिकतम संयोजकता चार होती है, जबकि अन्य सदस्य *d*–कक्षकों की उपलब्धता के कारण अपनी संयोजकता में वृद्धि कर लेते हैं।

कार्बन में स्वयं से अथवा छोटे आकार एवं उच्च विद्युत् ऋणात्मकता वाले अन्य परमाणु से $p\pi - p\pi$ बहुबंध बनाने की अद्वितीय क्षमता (unique ability) होती है। C≡C, C=O, C=S, C≡N आदि इसके कुछ उदाहरण हैं। इस समूह के उच्चतर सदस्य $p\pi - p\pi$ बंध नहीं बनाते हैं, क्योंकि बड़े तथा विसरित (diffused) परमाण्वीय कक्षक होने के कारण इनमें प्रभावी अतिव्यापन नहीं होता है।

कार्बन में अन्य परमाणुओं के साथ सहसंयोजक बंध द्वारा जुड़कर लंबी शृंखला या वलय बनाने की प्रवृत्ति होती है। इस प्रवृति को **शृंखलन** (catenation) कहते हैं। C-C बंध अधिक मजबूत होने के कारण यह होता है। वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर बढ़ता हुआ आकार तथा घटती हुई विद्युत् ऋणात्मकता के कारण शृंखलन की प्रवृत्ति घटती जाती है। इसे बंध एन्थैल्पी

© NCERT not to be republished

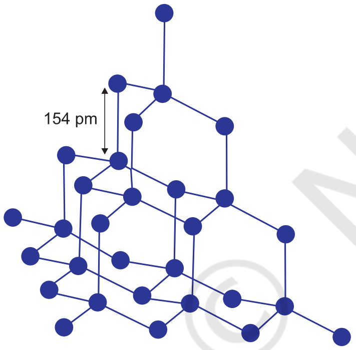
मान से स्पष्टत: समझा जा सकता है। समूह-14 में शृंखलन का क्रम C>>Si>Ge; Sn होता है। लेड शृंखलन नहीं दर्शाता है।

बंध	बंध एन्थैल्पी / kJ mol⁻¹
C—C	348
Si—Si	297
Ge—Ge	260
Sn—Sn	240

शृंखलन तथा $p\pi - p\pi$ बंध-निर्माण के कारण कार्बन विभिन्न अपररूप दर्शाता है।

11.7 कार्बन के अपररूप

कार्बन के क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय-दोनों ही अपररूप होते हैं। हीरा तथा ग्रैफाइट कार्बन के दो प्रमुख क्रिस्टलीय रूप हैं। एच. डब्ल्यू. क्रोटो, ई. स्मैले तथा आर. एफ. कर्ल (H.W. Kroto, E. Smalley and R.F. Curl) ने सन् 1985 में कार्बन के एक अन्य रूप **फुलरीन** की खोज की। इस खोज के कारण इन्हें सन् 1996 में नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया।



चित्र 11.3 हीरा की संरचना

11.7.1 हीरा

हीरा में क्रिस्टलीय जालक होता है। इसमें प्रत्येक परमाणु sp^3 संकरित होता है तथा चतुष्फलकीय ज्यामिति से अन्य चार कार्बन परमाणुओं से जुड़ा रहता है। इसमें कार्बन-कार्बन बंध लंबाई 154 pm होती है। कार्बन परमाणु दिक (space) में दृढ़ त्रिविमीय जालक (rigid three dimensional network) का निर्माण करते हैं। इस संरचना (चित्र 11.3) में संपूर्ण जालक में दिशात्मक सहसंयोजक बंध उपस्थित रहते हैं। इस प्रकार विस्तृत सहसंयोजक बंधन को तोड़ना कठिन कार्य होता है। अत: हीरा पृथ्वी पर पाया जाने वाला सर्वाधिक कठोर पदार्थ है। इसका उपयोग धार तेज करने के लिए अपघर्षक (abrasive) के रूप में, रूपदा (Dies) बनाने में तथा विद्युत्-प्रकाश लैम्प में टंगस्टन तंतु (filament) बनाने में होता है।

उदाहरण 11.7

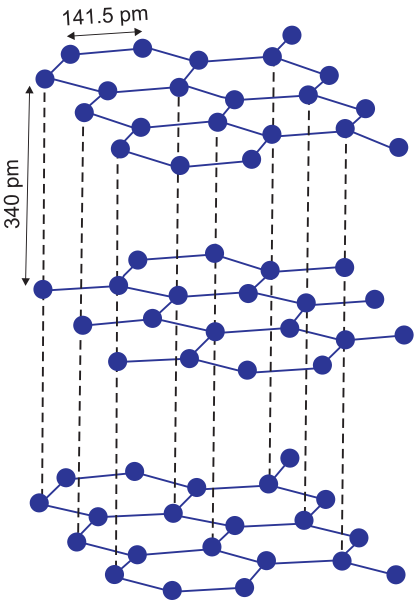
हीरा में सहसंयोजन होने के उपरांत भी गलनांक उच्च होता है। क्यों?

हल

हीरा में मजबूत C—C बंधयुक्त त्रिविमीय संरचना होती है, जिसे तोड़ना काफी कठिन होता है। अत: इसका गलनांक उच्च होता है।

11.7.2 ग्रैफाइट

ग्रैफाइट परतीय की संरचना (layered structure) होती है। ये परतें वान्डरवाल बल द्वारा जुड़ी रहती हैं। दो परतों के मध्य की दूरी 340 pm होती है। प्रत्येक परत में कार्बन परमाणु षट्कोणीय वलय (Hexagonal rings) के रूप में व्यवस्थित होते हैं, जिसमें C-C बंध लंबाई 141.5 pm होती है। षट्कोणीय वलय में प्रत्येक कार्बन परमाणु (sp^2) संकरित होता है। प्रत्येक कार्बन परमाणु तीन निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं से तीन सिग्मा बंध बनाता है। इसका चौथा इलेक्ट्रॉन *p*-बंध बनाता हैं। संपूर्ण परत में इलेक्ट्रॉन विस्थानीकृत होते हैं। इलेक्ट्रॉन गतिशील होते हैं, अत: ग्रैफाइट विद्युत् का सुचालक होता है। ग्रैफाइट को परतों के तल में आसानी से तोड़ा जा सकता है। यही कारण है कि ग्रैफाइट मुलायम (soft) तथा चिकना (slippery) होता है। उच्च ताप पर जिन मशीनों में तेल का प्रयोग स्नेहक (lubricant) के रूप में नहीं हो सकता है, उनमें ग्रैफाइट शुष्क स्नेहक का कार्य करता है।

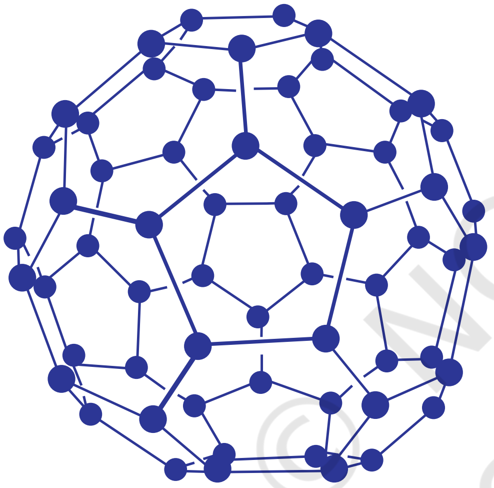


चित्र 11.4 ग्रैफाइट की संरचना

© NCERT not to be republished

11.7.3 फुलरीन्स

हीलियम, ऑर्गन आदि अक्रिय गैसों की उपस्थिति में जब ग्रैफाइट को विद्युत् आर्क (electric arc) में गरम किया जाता है, तब फुलरीन का निर्माण होता है। वाष्पित लघु C^n अणुओं को संघनित करने पर प्राप्त कज्जली पदार्थ (sooty material) में मुख्य रूप से C_{60} कुछ अंश C_{70} तथा अति सूक्ष्म मात्रा में 350 या अधिक समसंख्या में कार्बन फुलरीन में पाए गए। फुलरीन कार्बन का शुद्धतम रूप है, क्योंकि फुलरीन में किसी प्रकार का झूलता बंध (dangling bonds) नहीं होता है। फुलरीन की संरचना पिंजरानुमा होती है। (C_{60}) अणु की आकृति सॉकर बॉल के समान होती है। इसे **बकमिन्स्टर फुलरीन** (Buckminster fulerene) कहते हैं (चित्र 11.5)।



चित्र 11.5 (C_{60}) बकमिन्स्टर फुलरीन की संरचनाः अणु की आकृति सॉकर बॉल (फुटबॉल) की तरह होती है

इसमें छः सदस्यीय बीस वलय तथा पाँच सदस्यीय बारह वलय होती हैं। एक छः सदस्यीय वलय छः अथवा पाँच सदस्यीय वलय के साथ संगलित (Fused) रहती है, जबकि पाँच सदस्यीय वलय केवल छः सदस्यीय वलय के साथ संगलित अवस्था में रहती है। सभी कार्बन परमाणु समान होते हैं तथा (sp^2) संकरित होते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु अन्य तीन कार्बन परमाणुओं के साथ तीन आबंध बनाता है। चौथा इलेक्ट्रॉन पूरे अणु पर विस्थानीकृत रहता है, जो अणु को ऐरोमैटिक गुण प्रदान करता है। इस गेंदनुमा अणु में 60 उदग्र (vertices) होते हैं। प्रत्येक उदग्र पर एक कार्बन परमाणु होता है। इस पर दोनों एकल तथा द्विबंध होते हैं, जिसकी C-C की लंबाई क्रमशः 143.5 pm तथा 138.3 pm होती है। गोलाकार फुलरीन को 'बकी बॉल' (Bucky ball) भी कहते हैं।

एक महत्त्वपूर्ण तथ्य यह है कि ऊष्मागतिक रूप से कार्बन का सर्वाधिक स्थायी अपररूप ग्रैफाइट है। अतः ग्रैफाइट के $\Delta_f H^\ominus$ को शून्य माना जाता है। हीरा तथा फुलरीन के $\Delta_f H^\ominus$ के मान क्रमशः 1.90 तथा 38.1 kJ mol^{-1} होते हैं। कार्बन तत्त्व के अन्य रूप (जैसे–कार्बन ब्लैक, कोक, चारकोल आदि) ग्रैफाइट तथा फुलरीन के अशुद्ध रूप हैं। वायु की सीमित मात्रा में हाइड्रोकार्बन को जलाने पर कार्बन ब्लैक प्राप्त होता है। वायु की अनुपस्थिति में लकड़ी अथवा कोयला को गरम करने पर चारकोल तथा कोक प्राप्त होते हैं।

11.7.4 कार्बन के उपयोग

प्लास्टिक पदार्थ में अंतःस्थापित ग्रैफाइट तंतु उच्च सामर्थ्य वाली हलकी वस्तुएँ बनाते हैं। इन वस्तुओं का उपयोग मछली पकड़ने की छड़ (fishing rods), टेनिस रैकेट, वायुयान तथा डोंगी (canoes) बनाने में होता है। विद्युत् का अच्छा प्रचालक होने के कारण ग्रैफाइट का उपयोग बैटरी के इलेक्ट्रोड बनाने में तथा औद्योगिक विद्युत्-अपघटन में होता है। ग्रैफाइट द्वारा निर्मित क्रूसिबिल तनु अम्लों तथा क्षारों के प्रति अक्रिय होती हैं। अत्यधिक सरंध्र सक्रिय चारकोल का उपयोग जहरीली गैसों को अधिशोषित करने में होता है। इसका उपयोग जल–छनित्र (water-filter) में कार्बनिक अशुद्धियों को दूर करने तथा वातानुकूलन में गंध को नियंत्रित करने में होता है। कार्बन स्याह (carbon black) का उपयोग कृष्णरंजक बनाने में तथा स्वचालित वाहनों के टायर में पूरक के रूप में और कोक का उपयोग मुख्यतः धातुकर्म में अपचायक के रूप में तथा ईंधन के रूप में होता है। हीरा एक मूल्यवान पत्थर है, जिसका उपयोग आभूषणों में होता है। इसे कैरेट (एक कैरेट = 200 mg) में मापा जाता है।

11.8 कार्बन तथा सिलिकन के प्रमुख यौगिक

कार्बन के ऑक्साइड

कार्बन के दो महत्त्वपूर्ण ऑक्साइड–कार्बन मोनोऑक्साइड (CO) तथा कार्बन डाइऑक्साइड (CO_2) हैं।

11.8.1 कार्बन मोनोऑक्साइड

ऑक्सीजन अथवा वायु की सीमित मात्रा में वायु के सीधे ऑक्सीकरण पर कार्बन मोनोऑक्साइड प्राप्त होती है–

© NCERT not to be republished

$$2C(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2CO(g)$$

सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल 373 K पर फॉर्मिक अम्ल के द्वारा निर्जलीकरण कराने पर अल्प मात्रा में शुद्ध कार्बन मोनोऑक्साइड प्राप्त होती है–

$$HCOOH \xrightarrow[\text{सांद्र } H_2SO_4]{373K} H_2O + CO$$

औद्योगिक रूप से इसे कोक पर भाप (Steam) प्रवाहित करके बनाया जाता है। इस प्रकार CO तथा H_2 का प्राप्त मिश्रण **'वाटर गैस'** अथवा **'संश्लेषण गैस' (synthesis gas)** कहलाता है।

$$C(s) + H_2O_{(g)} \xrightarrow{473-1273} \underbrace{CO_{(g)} + H_{2(g)}}_{\text{वाटर गैस}}$$

जब भाप के स्थान पर वायु का प्रयोग किया जाता है, तब CO तथा N_2 का मिश्रण प्राप्त होता है। इसे **प्रोड्यूसर गैस** कहते हैं।

$$2C(s) + O_2(g) + 4N_2(g) \xrightarrow{1273K} \underbrace{2CO(g) + 4N_2(g)}_{\text{प्रोड्यूसर गैस}}$$

वाटर गैस तथा प्रोड्यूसर गैस एक महत्त्वपूर्ण औद्योगिक ईंधन हैं। इन दोनों में उपस्थित कार्बन मोनोऑक्साइड के अधिक दहन पर कार्बन डाइऑक्साइड गैस प्राप्त होती है तथा ऊष्मा बाहर निकलती है। कार्बन मोनोऑक्साइड जल में लगभग अविलेय रंगहीन तथा गंधहीन गैस है। यह एक प्रबल अपचायक है। यह क्षारीय धातु 'क्षारीय मृदा धातु' ऐलुमीनियम तथा कुछ संक्रमण तत्त्वों के ऑक्साइड के अतिरिक्त अन्य तत्त्वों के ऑक्साइड को अपचयित कर देती है। कार्बन मोनोऑक्साइड के इस गुण का प्रयोग विभिन्न धातुओं के ऑक्साइड अयस्क (ore) से धातु-निष्कर्षण (extraction) में होता है–

$$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \xrightarrow{\Delta} 2Fe(s) + 3CO_2(g)$$

$$ZnO(s) + CO(g) \xrightarrow{\Delta} Zn(s) + CO_2(g)$$

CO : $C \equiv O$: अणु में कार्बन तथा ऑक्सीजन के मध्य एक σ तथा दो π बंध है। कार्बन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण कार्बन मोनोऑक्साइड दाता (doner) के समान व्यवहार करती है तथा कई धातुओं के साथ गरम किए जाने पर **धातु कार्बोनिल** बनाती है। CO की अत्यंत विषैली प्रकृति हीमोग्लोबीन के साथ एक संकुल बनाने की इसकी योग्यता के कारण होती है, जो ऑक्सीजन-हीमोग्लोबीन संकुल से 300 गुना अधिक स्थायी होती है। यह लाल रक्त कणिकाओं में उपस्थित हीमोग्लोबीन को शरीर में ऑक्सीजन-प्रवाह से रोकती है। अंततः इसका परिणाम मृत्यु के रूप में होता है।

11.8.2 कार्बन डाइऑक्साइड

वायु की अधिकता में यह कार्बन या कार्बनयुक्त ईंधन के पूर्ण दहन पर प्राप्त होती है।

$$C(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} CO_2(g)$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \xrightarrow{\Delta} CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

प्रयोगशाला में इसे कैल्सियम कार्बोनेट पर तनु HCl की अभिक्रिया द्वारा बनाया जा सकता है।

$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

औद्योगिक रूप में चूना-पत्थर (lime stone) को गरम करके यह बनाया जाता है।

कार्बन डाइऑक्साइड एक रंगहीन तथा गंधहीन गैस है। जल में इसकी अल्पविलेयता इसके जैव रासायनिक (chemical) तथा भू-रासायनिक (geo-chemical) महत्त्व को बताती है। जल के साथ यह कार्बोनिक अम्ल बनाती है, जो एक दुर्बल द्विक्षारकीय अम्ल है। वे निम्नलिखित दो पदों से वियोजित होते हैं–

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

H_2CO_3/HCO_3^- का बफर विलयन रक्त की pH को 7.26 से 7.42 के मध्य अनुरक्षित रखता है। अम्लीय प्रकृति होने के कारण क्षारों के साथ क्रिया कर धातु-कार्बोनेट बनाता है।

कार्बन डाइऑक्साइड वायुमंडल में ~0.03% (आयतन से) उपस्थित रहता है, जिसका उपयोग **प्रकाश-संश्लेषण** (photosynthesis) प्रक्रिया में होता है। इस प्रक्रिया में हरे पौधे वायुमंडलीय CO_2 को कार्बोहाइड्रेट (जैसे-ग्लूकोस) में परिवर्तित कर देते हैं। इस प्रक्रिया में रासायनिक परिवर्तन को इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है–

$$6CO_2 + 12H_2O \xrightarrow[\text{क्लोरोफिल}]{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 6H_2O$$

इस प्रक्रिया द्वारा पौधे जंतुओं, मनुष्यों तथा स्वयं के लिए भोजन बनाते हैं। कार्बन मोनोऑक्साइड के विपरीत यह विषैली प्रकृति की नहीं होती है, परंतु जीवाश्म ईंधन (fossil fuels) के बढ़ते दहन तथा सीमेन्ट-निर्माण के लिए चूना-पत्थर (lime stone) के विघटन के कारण वायुमंडल में CO_2 की मात्रा

© NCERT not to be republished

बढ़ती है, जिससे वायुमंडल के ताप में वृद्धि हो रही है। इसे **हरित गृह-प्रभाव** (Green House Effect) कहते हैं। इसके अनेक दुष्परिणाम सामने आए हैं।

द्रवित CO_2 का प्रसार शीघ्रता से होने के कारण कार्बन डाइऑक्साइड गैस को शुष्क बर्फ (dry ice) के रूप में प्राप्त किया जा सकता है। शुष्क बर्फ का उपयोग आइसक्रीम तथा हिमशीतित भोजन (frozen food) के लिए प्रशीतक के रूप में तथा गैसीय CO_2 का उपयोग कार्बोनीकृत मृदु पेय (soft drinks) में, वायु से भारी तथा दहन में सहायक नहीं होने के कारण इसका उपयोग अग्निशामक (fire exlinguisher) के रूप में होता है। CO_2 का उपयोग बृहद् मात्रा में यूरिया के निर्माण में होता है।

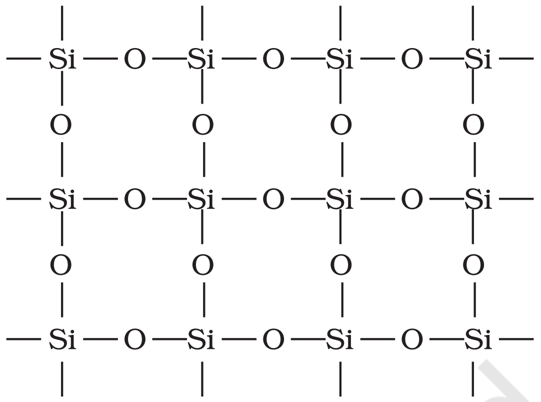
CO_2 अणु में कार्बन परमाणु *sp* संकरित होता है। कार्बन परमाणु दो *sp* संकरित कक्षक, ऑक्सीजन परमाणु के दो *p*–कक्षकों के साथ अतिव्यापन करके दो सिग्मा बंध बनाते हैं, जबकि कार्बन परमाणु के शेष दो इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन परमाणु के साथ $p\pi - p\pi$ बंध बनाते हैं। फलतः इसकी आकृति रेखीय होती है, जिसमें दोनों C—O बंधों की लंबाई एक समान (115 pm) रहती है। इसमें कोई द्विध्रुव आघूर्ण नहीं होता है। CO_2 की अनुनादी संरचनाओं को इस प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं–

$$\overset{-}{:\ddot{\underset{..}{O}}}-C\equiv\overset{+}{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}=C=\ddot{O}: \longleftrightarrow :\overset{+}{O}\equiv C-\ddot{\underset{..}{O}}\overset{-}{:}$$

कार्बन डाइऑक्साइड की अनुनादी संरचना

11.8.3 सिलिकन डाइऑक्साइड (SiO_2)

भू-पर्पटी का 95% भाग सिलिका एवं सिलिकेट से बना है। सिलिकन डाइऑक्साइड, जिसे सामान्यतः 'सिलिका' नाम से जाना जाता है, अनेक क्रिस्टल संरचनात्मक (Crystallographic) रूप में मिलता है। सिलिका के कुछ रूप क्वार्ट्ज (quartz), क्रिस्टलोबेलाइट (Cristobalite) तथा ट्राइडाइमाइट (Tridymite) हैं, जो उचित ताप पर अंतरपरिवर्तनीय होती हैं। सिलिकन डाइऑक्साइड एक सहसंयोजक त्रिविमीय जालकयुक्त ठोस है, जिसमें सिलिकन परमाणु चतुष्फलकीय रूप में चार ऑक्सीजन परमाणुओं से सहसंयोजित बंधित रहता है। प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु विपरीततः दूसरे सिलिकन परमाणु से जुड़ा रहता है, जैसा चित्र 11.6 में दर्शाया गया है। प्रत्येक कोना दूसरे चतुष्फलक से साझित रहता है। संपूर्ण क्रिस्टल को एक ऐसे बृहद् अणु के रूप में माना जा सकता है, जिसमें सिलिकन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं की एकांतर क्रम में आठ सदस्यीय वलय बनती है।



चित्र 11.6 : SiO_2 की त्रिविमीय संरचना

सिलिका अपने सामान्य रूप में अति उच्च Si – O बंध एन्थैल्पी होने के कारण अक्रियाशील होता है। उच्च ताप पर सिलिका, हैलोजेन, डाइहाइड्रोजन, अधिकांश अम्लों तथा धातुओं के प्रहार को प्रतिरोपित करता है, हालाँकि HF तथा NaOH से क्रिया करता है।

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

क्वार्ट्ज़ का विस्तृत उपयोग दाब-विद्युत् (Piezoelectric) पदार्थ बनाने में होता है। इससे अतियथार्थ घड़ियाँ, आधुनिक रेडियो, दूरदर्शन-प्रसारण, गतिशील रेडियो संचार व्यवस्था आदि का निर्माण संभव हो सका। सिलिका जैल का उपयोग शुष्कन कर्मक (Drying agent), वर्णलेखी पदार्थ (Chromatographic material) के रूप में तथा उत्प्रेरक के रूप में होता है। सिलिका का एक अक्रिस्टलीय रूप (Amorphous form), कीसेलगुर (Kieselgur) का उपयोग छनित्र-संयत्र (Filtration plants) में होता है।

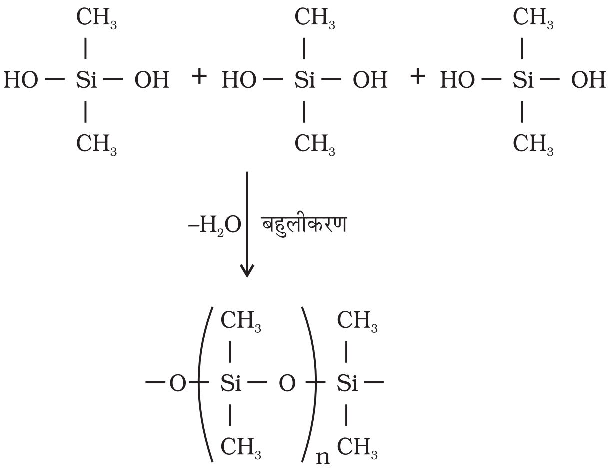
11.8.4 सिलिकॉन

यह कार्ब सिलिकॉन बहुलकों का एक वर्ग है, जिसमें R_2SiO_2 एक पुनरावर्ती इकाई (Repeating unit) होती है। सिलिकॉन के निर्माण में प्रारंभिक पदार्थ ऐल्किल अथवा ऐरिल प्रतिस्थापी सिलिकन क्लोराइड, $R_nSiCl_{(4-n)}$ होता है, जिसमें R ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह होता है। जब 573K ताप पर मेथिल क्लोराइड, कॉपर उत्प्रेरक की उपस्थिति में सिलिकन से क्रिया करता है, तो विभिन्न मेथिल प्रतिस्थायी क्लोरोसिलेन (जिनका सूत्र $MeSiCl_3$, Me_2SiCl_2, Me_3SiCl तथा सूक्ष्म मात्रा में Me_4Si बनते हैं) डाइमेथिल डाइक्लोरो सिलेन

© NCERT not to be republished

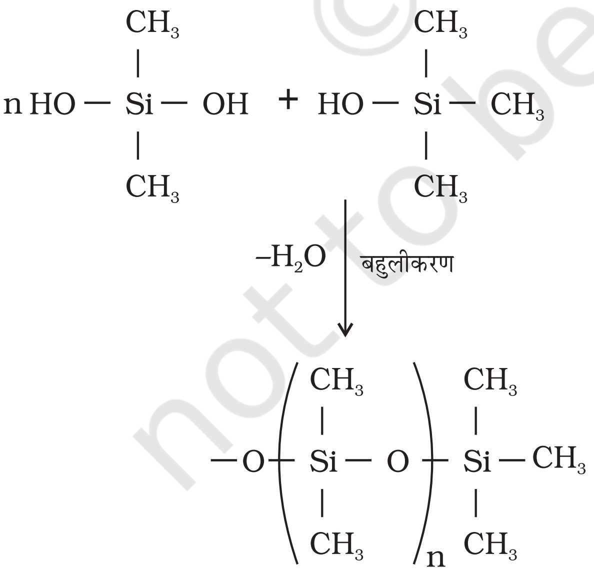
$(CH_3)_2SiCl_2$ के जल-अपघटन के उपरांत संघनन बहुलकीकरण द्वारा श्रृंखला बहुलक प्राप्त होते हैं।

$$2CH_3Cl + Si \xrightarrow[570\ K]{\text{Cu पाउडर}} (CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow[-2HCl]{+2H_2O} (CH_3)_2Si(OH)_2$$



सिलिकॉन

$(CH_3)_3SiCl$ मिलाने से बहुलक की श्रृंखला की लंबाई को नियंत्रित किया जा सकता है, जो निम्नानुसार सिरे को बंद कर देता है–



सिलिकॉन

अध्रुवीय ऐल्किल समूहों से घिरे रहने के कारण सिलिकॉन की जलप्रतिकर्षी (Water repelling) प्रकृति होती है। सामान्यतः इनमें उच्च ऊष्मीय स्थायित्व, उच्च परावैद्युत सामर्थ्य तथा रसायनों एवं ऑक्सीकरण के प्रति प्रतिरोधात्मकता का गुण होता है। इनके विस्तृत अनुप्रयोग हैं। इनका उपयोग सीलित ग्रीस (Sealent grease), विद्युत्रोधी (Electricinsulater) तथा जलसह-वस्त्र (Waterproof fabrics) और शल्यक्रिया प्रसाधन-संयंत्र बनाने में होता है।

उदाहरण 11.8

सिलिकॉन क्या है?

हल

सामान्यतः सिलिकॉन श्रृंखलायुक्त वे यौगिक होते हैं, जिनमें ऐल्किल अथवा फेनिल समूह सिलिकन परमाणु के शेष बंध स्थितियों पर होते हैं। ये जलविरोधी (Hydrophobic) प्रकृति के होते हैं।

11.8.5 सिलिकेट

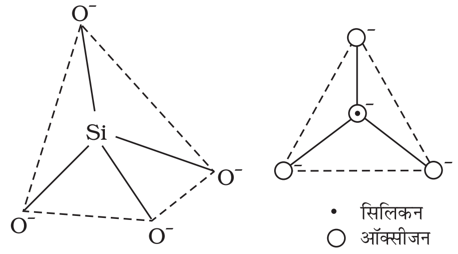
प्रकृति में बड़ी मात्रा में सिलिकेट खनिज पाए जाते हैं। इनमें से कुछ महत्त्वपूर्ण खनिज हैं – फेल्डस्पार (feldspar), जीओलाइट (zeolite), श्वेत अभ्रक (mica) तथा ऐस्बेस्टस (asbestos)। सिलिकेट की मूल संरचनात्मक इकाई SiO_4^{4-} (चित्र 11.7), जिनमें सिलिकॉन परमाणु चार ऑक्सीजन परमाणुओं से चतुष्फलक रूप में बंधित रहता है। सिलिकेट में या तो एक विविक्त (Discrete) इकाई उपस्थित होती है अथवा इस प्रकार की कई इकाइयाँ प्रति सिलिकेट इकाई की 1, 2, 3 अथवा 4 ऑक्सीजन परमाणुओं के साथ साझित अवस्था में रहती है। जब सिलिकेट इकाइयाँ आपस में मिलती हैं, तो श्रृंखलित वलय, परत तथा त्रिविमीय संरचना बनाती है। सिलिकेट संरचना ऋणावेश में धनावेशित धातु-आयनों द्वारा उदासीन होता है। यदि चारों कोने अन्य चतुष्फलकीय इकाइयों के साथ साझित होते हैं, तो त्रिविम जालक का निर्माण होता है।

मनुष्य द्वारा निर्मित दो महत्त्वपूर्ण सिलिकेट काँच तथा सीमेन्ट हैं।

11.8.6 जीओलाइट

यदि सिलिकन डाइऑक्साइड के त्रिविमिक जालक में से कुछ सिलिकन परमाणु ऐलुमीनियम परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित हो

© NCERT not to be republished



(क) (ख)

चित्र 11.7 : (क) SiO_4^{4-} *ऋणायन की चतुष्फलक संरचना*
(ख) SiO_4^{4-} *इकाई का निरूपण*

जाते हैं, तो प्राप्त संपूर्ण संरचना को 'ऐलुमिनोसिलिकेट' कहते हैं, जिसपर एक ऋणावेश होता है। Na^+, K^+, Ca^{2+} आदि धनायन इस ऋणावेश को संतुलित करते हैं। इसके उदाहरण फेल्डस्पार तथा जीओलाइट हैं। पेट्रोरसायन उद्योगों में हाइड्रोकार्बन के भंजन तथा समावयवीकरण में जीओलाइट का विस्तृत उपयोग उत्प्रेरक के रूप में होता है। उदाहरणार्थ–ZSM – 5 (एक जीओलाइट का प्रकार) का उपयोग ऐल्कोहॉल को सीधे गैसोलीन में परिवर्तित करने में होता है। जलयोजित जीओलाइट का उपयोग कठोर जल के मृदुकरण में काम आने वाले आयन विनिमय रेजिन बनाने में होता है।

सारांश

आवर्त सारणी में **p-ब्लॉक** सभी प्रकार के तत्त्व, **धातु**, **अधातु** तथा **उपधातु** होने के कारण अद्वितीय हैं। आवर्त सारणी में *p*-ब्लॉक तत्त्वों का अंकन छः वर्गों में 13 से 18 तक किया गया है। हीलियम के अतिरिक्त इनका संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2\ np^{1-6}$ होते हैं। इनके **आंतरिक क्रोड** में उपस्थित भिन्नता के कारण इनके भौतिक एवं रासायनिक गुण अत्यधिक प्रभावित होते हैं। फलतः इन तत्त्वों के गुणों में अत्यधिक भिन्नता मिलती है। **वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था** (group oxidation state) के अतिरिक्त ये तत्त्व अन्य ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करते हैं, जो संयोजकता इलेक्ट्रॉन से दो इकाई भिन्न होते हैं। वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था हलके तत्त्वों के लिए स्थायी होती है, वहीं भारी तत्त्वों के लिए निम्न ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होती चली जाती है। आकार एवं *d*–कक्षक की उपलब्धता का संयुक्त प्रभाव इन तत्त्वों के π बंध बनाने की योग्यता को प्रभावित करता है। हलके तत्त्व $p\pi - p\pi$ बंध बनाते हैं। वहीं गुरुतर तत्त्व $d\pi - p\pi$ अथवा $d\pi - d\pi$ बंध बनाते हैं। द्वितीय आवर्त में *d*–कक्षक की अनुपस्थिति इनकी अधिकतम संयोजकता को चार पर सीमित करती है, वहीं गुरुतर तत्त्व इस सीमा को पार करते हैं।

समूह–13 में बोरॉन अधातु है, जबकि अन्य सदस्य धातु हैं। बंध–निर्माण में काम आनेवाले चार कक्षकों ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ तथा $2p_y$) में केवल तीन संयोजी इलेक्ट्रॉन ($2s^22p^1$) की उपलब्धता के कारण बोरॉन के यौगिक इलेक्ट्रॉन न्यून होते हैं। यह न्यूनता बोरॉन यौगिक को उत्तम इलेक्ट्रॉनग्राही बना देती है। इस प्रकार बोरॉन यौगिक लूइस अम्ल की भाँति व्यवहार करते हैं। बोरॉन डाइहाइड्रोजन के साथ सहसंयोजी यौगिक बोरेन बनाते हैं। इसमें सरलतम **डाइबोरेन** B_2H_6 है। डाइबोरेन में दो बोरॉन परमाणुओं के मध्य सेतुबंध हाइड्रोजन परमाणु होते हैं। इस सेतुबंध को **त्रिकेंद्रीय-द्विइलेक्ट्रॉन बंध** माना गया है। डाइऑक्सीजन के साथ बोरॉन के महत्त्वपूर्ण यौगिक **बोरिक अम्ल** तथा **बोरेक्स** हैं। बोरिक अम्ल $B(OH)_3$ एक दुर्बल एकक्षारकीय अम्ल है। यह हाइड्रॉक्सिल आयन से इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर लुइस अम्ल के समान व्यवहार करता है। बोरेक्स $Na_2\,[B_4O_5(OH)_4].\,8H_2O$ एक श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है। यह **मनका परीक्षण संक्रमण** धातुओं के लिए चारित्रिक रंग देता है।

ऐलुमीनियम +3 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है। समूह में नीचे जाने पर भारी तत्त्वों की +1 ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होती जाती है। यह **अक्रिय युग्म प्रभाव** का परिणाम होता है।

कार्बन एक प्रारूपिक अधातु है, जो अपने चारों संयोजी इलेक्ट्रॉन ($2s^22p^2$) का उपयोग करके सहसंयोजक बंध बनाता है। यह शृंखला का गुण दर्शाता है। यह न केवल C-C एकल बंध के द्वारा, अपितु बहुबंध (C=C अथवा $C \equiv C$) के द्वारा शृंखला या वलय बनाने की भी योग्यता रखता है। शृंखलन की प्रवृत्ति इस क्रम में घटती है $C >> Si > Ge \quad Sn > Pb$। अपररूपता प्रदर्शित करने वाले तत्त्व का उत्तम उदाहरण कार्बन है। इसके तीन महत्त्वपूर्ण अपररूप हीरा, ग्रैफाइट तथा फुलरीन्स हैं। कार्बन परिवार के सदस्य +4 तथा +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने वाले यौगिक सामान्यतः सहसंयोजक प्रकृति के होते हैं। गुरुतर तत्त्वों के द्वारा +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने की प्रवृत्ति बढ़ती जाती है। लेड की +2 ऑक्सीकरण अवस्था +4 ऑक्सीकरण अवस्था से अधिक स्थायी होती है। कार्बन ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करता है। कार्बन

© NCERT not to be republished

दो महत्त्वपूर्ण ऑक्साइड CO तथा CO_2 बनाता है। कार्बन मोनोऑक्साइड उदासीन है, जबकि कार्बन डाइऑक्साइड अम्लीय प्रवृत्ति की होती है। कार्बन मोनोऑक्साइड में कार्बन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के द्वारा यह धात्विक **कार्बोनिल** बनाता है। ऑक्सीहीमोग्लोबिन की तुलना में CO का हीमोग्लोबिन से बना संकुल अधिक स्थायी और अत्यंत विषैली होता है। कार्बन डाइऑक्साइड मूलतः विषैली नहीं होती है, परंतु चूना-पत्थर के बढ़ते अपघटन तथा जीवाश्म ईंधन के दहन के कारण वायुमंडल में CO_2 की बढ़ती मात्रा ने भयावह स्थिति उत्पन्न कर दी है, जिसे **हरित गृह-प्रभाव** कहते हैं। इससे वायुमंडल का ताप बढ़ जाता है तथा इससे गंभीर जटिलताएँ उत्पन्न हो जाती हैं। **सिलिका**, **सिलिकॉन** तथा **सिलिकेट** महत्त्वपूर्ण यौगिक हैं, जिनका अनुप्रयोग उद्योग एवं तकनीक में होता है।

अभ्यास

11.1 (क) B से T1 तक तथा (ख) C से Pb तक की ऑक्सीकरण अवस्थाओं की भिन्नता के क्रम की व्याख्या कीजिए।

11.2 $TiCl_3$ की तुलना में BCl_3 के उच्च स्थायित्व को आप कैसे समझाएंगे?

11.3 बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड लूइस अम्ल के समान व्यवहार क्यों प्रदर्शित करता है?

11.4 BCl_3 तथा CCl_4 यौगिकों का उदाहरण देते हुए जल के प्रति इनके व्यवहार के औचित्य को समझाइए।

11.5 क्या बोरिक अम्ल प्रोटोनी अम्ल है? समझाइए।

11.6 क्या होता है, जब बोरिक अम्ल को गरम किया जाता है?

11.7 BF_3 तथा BH_4^- की आकृति की व्याख्या कीजिए। इन स्पीशीज़ में बोरॉन के संकरण को निर्दिष्ट कीजिए।

11.8 ऐलुमीनियम के उभयधर्मी व्यवहार दर्शाने वाली अभिक्रियाएं दीजिए।

11.9 इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक क्या होते हैं? क्या BCl_3 तथा $SiCl_4$ इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक हैं? समझाइए।

11.10 CO_3^{2-} तथा HCO_3^- की अनुनादी संरचनाएँ लिखिए।

11.11 (क) CO_3^{2-}, (ख) हीरा तथा (ग) ग्रैफाइट में कार्बन की संकरण-अवस्था क्या होती है?

11.12 संरचना के आधार पर हीरा तथा ग्रैफाइट के गुणों में निहित भिन्नता को समझाइए।

11.13 निम्नलिखित कथनों को युक्तिसंगत कीजिए तथा रासायनिक समीकरण दीजिए–

(क) लेड (II) क्लोराइड Cl_2 से क्रिया करके $PbCl_4$ देता है।

(ख) लेड (IV) क्लोराइड ऊष्मा के प्रति अत्यधिक अस्थायी है।

(ग) लेड एक आयोडाइड PbI_4 नहीं बनाता है।

11.14 BF_3 में तथा BF_4^- में बंध लंबाई क्रमशः 130pm तथा 143pm होने के कारण बताइए।

11.15 B-Cl आबंध द्विध्रुव आघूर्ण रखता है, किन्तु BCl_3 अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है। क्यों?

11.16 निर्जलीय HF में ऐलुमीनियम ट्राइफ्लुओराइड अविलेय है, परंतु NaF मिलाने पर घुल जाता है। गैसीय BF_3 को प्रवाहित करने पर परिणामी विलयन में से ऐलुमीनियम ट्राइफ्लुओराइड अवक्षेपित हो जाता है। इसका कारण बताइए।

11.17 CO के विषैली होने का एक कारण बताइए।

11.18 CO_2 की अधिक मात्रा भूमंडलीय तापवृद्धि के लिए उत्तरदायी कैसे है?

11.19 डाइबोरेन तथा बोरिक अम्ल की संरचना समझाइए।

© NCERT not to be republished

11.20 क्या होता है, जब–

(क) बोरेक्स को अधिक गरम किया जाता है।

(ख) बोरिक अम्ल को जल में मिलाया जाता है।

(ग) ऐलुमिनियम की तनु NaOH से अभिक्रिया कराई जाती है।

(घ) BF_3 की क्रिया अमोनिया से की जाती है।

11.21 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को समझाइए–

(क) कॉपर की उपस्थिति में उच्च ताप पर सिलिकन को मेथिल क्लोराइड के साथ गरम किया जाता है।

(ख) सिलिकॉन डाइऑक्साइड की क्रिया हाइड्रोजन फ्लुओराइड के साथ की जाती है।

(ग) CO को ZnO के साथ गरम किया जाता है।

(घ) जलीय ऐलुमिना की क्रिया जलीय NaOH के साथ की जाती है।

11.22 कारण बताइए–

(क) सांद्र HNO_3 का परिवहन ऐलुमीनियम के पात्र द्वारा किया जा सकता है।

(ख) तनु NaOH तथा ऐलुमीनियम के टुकड़ों के मिश्रण का प्रयोग अपवाहिका खोलने के लिए किया जाता है।

(ग) ग्रैफाइट शुष्क स्नेहक के रूप में प्रयुक्त होता है।

(घ) हीरा का प्रयोग अपघर्षक के रूप में होता है।

(ङ) वायुयान बनाने में ऐलुमीनियम मिश्रधातु का उपयोग होता है।

(च) जल को ऐलुमीनियम पात्र में पूरी रात नहीं रखना चाहिए।

(छ) संचरण केबल बनाने में ऐलुमीनियम तार का प्रयोग होता है।

11.23 कार्बन से सिलिकॉन तक आयनीकरण एन्थैल्पी में प्रघटनीय कमी होती है। क्यों?

11.24 Al की तुलना में Ga की कम परमाण्वीय त्रिज्या को आप कैसे समझाएंगे?

11.25 अपररूप क्या होता है? कार्बन के दो महत्त्वपूर्ण अपररूप हीरा तथा ग्रैफाइट की संरचना का चित्र बनाइए। इन दोनों अपररूपों के भौतिक गुणों पर संरचना का क्या प्रभाव पड़ता है?

11.26 (क) निम्नलिखित ऑक्साइड को उदासीन, क्षारीय तथा उभयधर्मी ऑक्साइड के रूप में वर्गीकृत कीजिए–

$CO, B_2O_3, SiO_2, CO_2, Al_2O_3, PbO_2, Tl_2O_3$

(ख) इनकी प्रकृति को दर्शाने वाली रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।

11.27 कुछ अभिक्रियाओं में थैलियम, ऐलुमीनियम से समानता दर्शाता है, जबकि अन्य में यह समूह–I के धातुओं से समानता दर्शाता है। इस तथ्य को कुछ प्रमाणों के द्वारा सिद्ध करें।

11.28 जब धातु X की क्रिया सोडियम हाइऑक्साइड के साथ की जाती है, तो श्वेत अवक्षेप (A) प्राप्त होता है, जो NaOH के आधिक्य में विलेय होकर विलेय संकुल (B) बनाता है। यौगिक (A) तनु HCl में घुलकर यौगिक (C) बनाता है। यौगिक (A) को अधिक गरम किए जाने पर यौगिक (D) बनता है, जो एक निष्कर्षित धातु के रूप में प्रयुक्त होता है। X, A, B, C तथा D को पहचानिए तथा इनकी पहचान के समर्थन में उपयुक्त समीकरण दीजिए।

11.29 निम्नलिखित से आप क्या समझते हैं?

(क) अक्रिय युग्म प्रभाव (ख) अपररूप (ग) शृंखलन

11.30 एक लवण X निम्नलिखित परिणाम देता है–

(क) इसका जलीय विलयन लिटमस के प्रति क्षारीय होता है।

© NCERT not to be republished

(ख) तीव्र गरम किए जाने पर यह काँच के समान ठोस में स्वेदित हो जाता है।

(ग) जब X के गरम विलयन में सांद्र H_2SO_4 मिलाया जाता है, तो एक अम्ल Z का श्वेत क्रिस्टल बनता है।

उपरोक्त अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए और X,Y तथा Z को पहचानिए।

11.31 संतुलित समीकरण दीजिए–

(क) $BF_3 + LiH \rightarrow$ (ख) $B_2H_6 + H_2O \rightarrow$

(ग) $NaH + B_2H_6 \rightarrow$ (घ) $H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta}$

(ङ) $Al + NaOH \rightarrow$ (च) $B_2H_6 + NH_3 \rightarrow$

11.32 CO तथा CO_2 प्रत्येक के संश्लेषण के लिए एक प्रयोगशाला तथा एक औद्योगिक विधि दीजिए।

11.33 बोरेक्स के जलीय विलयन की प्रकृति कौन सी होती है–

(क) उदासीन (ख) उभयधर्मी (ग) क्षारीय (घ) अम्लीय

11.34 बोरिक अम्ल के बहुलकीय होने का कारण –

(क) इसकी अम्लीय प्रकृति है। (ख) इसमें हाइड्रोजन बंधों की उपस्थित है।

(ग) इसकी एकक्षारीय प्रकृति है। (घ) इसकी ज्यामिति है।

11.35 डाइबोरेन में बोरॉन का संकरण कौन सा होता है–

(क) *sp* (ख) sp^2 (ग) sp^3 (घ) dsp^2

11.36 ऊष्मागतिकीय रूप से कार्बन का सर्वाधिक स्थायी रूप कौन सा है–

(क) हीरा (ख) ग्रैफाइट (ग) फुलरीन्स (घ) कोयला

11.37 निम्नलिखित में से समूह-14 के तत्त्वों के लिए कौन सा कथन सत्य है?

(क) +4 ऑक्सीकरण प्रदर्शित करते हैं।

(ख) +2 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं।

(ब) M^{2-} तथा M^{4+} आयन बनाते हैं।

(घ) M^{2+} तथा M^{4-} आयन बनाते हैं।

11.38 यदि सिलिकॉन–निर्माण में प्रारंभिक पदार्थ $RSiCl_3$ है, तो बनने वाले उत्पाद की संरचना बताइए।

© NCERT not to be republished

11085CH12

एकक 12

कार्बनिक रसायन : कुछ आधारभूत सिद्धांत तथा तकनीकें

ORGANIC CHEMISTRY: SOME BASIC PRINCIPLES & TECHNIQUES

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप –

- कार्बन की चतुर्संयोजकता तथा कार्बनिक अणुओं की आकृतियों को समझ सकेंगे;
- कार्बनिक अणुओं की संरचनाओं को विभिन्न प्रकार से लिख सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण कर सकेंगे;
- नामांकरण की IUPAC पद्धति के अनुसार यौगिकों को नाम दे सकेंगे तथा उन नामों के आधार पर उनकी संरचना लिख सकेंगे;
- कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि की धारणा को समझ सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों की संरचना तथा अभिक्रियाशीलता पर इलेक्ट्रॉन-विस्थापन के प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे;
- कार्बनिक अभिक्रियाओं के प्रकार को पहचान सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों के शुद्धिकरण की तकनीकों को सीख सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों के गुणात्मक विश्लेषण में सम्मिलित रासायनिक अभिक्रियाओं को लिख सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों के मात्रात्मक विश्लेषण में सम्मिलित सिद्धांतों को समझ सकेंगे।

पिछले एकक में आपने सीखा कि कार्बन का एक अद्वितीय गुण होता है, जिसे **'शृंखलन'** (Catenation) कहते हैं। इस कारण यह अन्य कार्बन परमाणुओं के साथ सहसंयोजक आबंध बनाता है। यह अन्य तत्त्वों, जैसे–हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, फास्फोरस तथा हैलोजेनों के परमाणुओं के साथ भी सहसंयोजक आबंध बनाता है। इस प्रकार के यौगिकों का अध्ययन रसायन शास्त्र की एक अलग शाखा के अंतर्गत किया जाता है, जिसे **कार्बनिक रसायन** कहते हैं। इस एकक में कुछ आधारभूत सिद्धांत तथा विश्लेषण-तकनीकें सम्मिलित हैं, जो कार्बनिक यौगिकों के विरचन तथा गुणों को समझने के लिए आवश्यक हैं।

12.1 सामान्य प्रस्तावना

पृथ्वी पर जीवन को बनाए रखने के लिए कार्बनिक यौगिक अनिवार्य हैं। इसके अंतर्गत जटिल अणु हैं, जैसे–आनुवांशिक सूचना वाले डीऑक्सी राइबोन्यूक्लीक अम्ल (डी.एन.ए.) तथा प्रोटीन, जो हमारे रक्त, माँसपेशी एवं त्वचा के आवश्यक यौगिक बनाते हैं। कार्बनिक यौगिक कपड़ों, ईंधनों, बहुलकों, रंजकों, दवाओं आदि पदार्थों में होते हैं। इन यौगिकों के अनुप्रयोगों के ये कुछ महत्त्वपूर्ण क्षेत्र हैं।

कार्बनिक रसायन का विज्ञान लगभग 200 वर्ष पुराना है। सन् 1780 के आसपास रसायनज्ञों ने पादपों तथा जंतुओं से प्राप्त कार्बनिक यौगिकों एवं खनिज स्रोतों से विरचित अकार्बनिक यौगिकों के बीच विभेदन करना आरंभ कर दिया था। स्वीडिश वैज्ञानिक बर्जिलियस ने प्रतिपादित किया कि 'जैवशक्ति' (Vital force) कार्बनिक यौगिकों के निर्माण के लिए उत्तरदायी है, जब सन् 1828 में एफ. वोलर ने कार्बनिक यौगिक यूरिया का संश्लेषण अकार्बनिक यौगिक अमोनियम सायनेट से किया, तब यह धारणा निर्मूल सिद्ध हो गई।

$$\underset{\text{अमोनियम सायनेट}}{NH_4CNO} \xrightarrow{\text{गरम करने पर}} \underset{\text{यूरिया}}{NH_2CONH_2}$$

कोल्बे (सन् 1845) द्वारा ऐसिटिक अम्ल तथा बर्थलोट (सन् 1856) द्वारा मेथैन के नवीन संश्लेषण के परिणामस्वरूप दर्शाया गया कि कार्बनिक यौगिकों को अकार्बनिक स्रोतों से प्रयोगशाला में संश्लेषित किया जा सकता है।

© NCERT not to be republished

सहसंयोजक आबंधन के इलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत के विकास ने कार्बनिक रसायन को आधुनिक रूप दिया।

12.2 कार्बन की चतुर्संयोजकता : कार्बनिक यौगिकों की आकृतियाँ

12.2.1 कार्बनिक यौगिकों की आकृतियाँ

आण्विक संरचना की मौलिक अवधारणाओं का ज्ञान कार्बनिक यौगिकों के गुणों को समझने और उनकी प्रागुक्ति करने में सहायक होता है। संयोजकता सिद्धांत एवं आण्विक संरचना को आप एकक-4 में समझ चुके हैं। आप यह भी जानते हैं कि कार्बन की चतुर्संयोजकता तथा इसके द्वारा सहसंयोजक आबंध-निर्माण को इलेक्ट्रॉनीय विन्यास तथा *s* और *p* कक्षकों के संकरण (Hybridisation) के आधार पर समझाया जा सकता है। आपको यह याद होगा कि मेथैन (CH_4), एथीन (C_2H_4) तथा एथाइन (C_2H_2) के समान अणुओं की आकृतियों को कार्बन परमाणुओं द्वारा निर्मित क्रमश: sp^3, sp^2 तथा *sp* संकर कक्षकों की सहायता से स्पष्ट किया जा सकता है।

संकरण किसी यौगिक में आबंध लंबाई तथा आबंध एंथैल्पी (आबंध-सामर्थ्य) को प्रभावित करता है। *sp* संकरित कक्षक में *s* गुण अधिक होने के कारण यह नाभिक के समीप होता है। अत: *sp* संकरित कक्षक द्वारा निर्मित आबंध sp^3 संकरित कक्षक द्वारा निर्मित आबंध की अपेक्षा अधिक निकट तथा अधिक सामर्थ्यवान होता है। sp^2 संकरित कक्षक *sp* तथा sp^3 संकरित कक्षक के मध्यवर्ती होता है। अत: इससे बनने वाले आबंध की लंबाई तथा एंथैल्पी–दोनों के मध्यवर्ती होती हैं। संकरण का परिवर्तन कार्बन की विद्युत् ऋणात्मकता को प्रभावित करता है। कार्बन पर स्थित संकरित कक्षक की *s* प्रकृति बढ़ने पर उसकी विद्युत् ऋणात्मकता में वृद्धि हो जाती है। अत: *sp* संकरित कक्षक (जिसमें *s*-प्रकृति 50% है) sp^2 तथा sp^3 संकरित कक्षकों की अपेक्षा अधिक विद्युत् ऋणात्मक होते हैं। संकरित कक्षकों की अपेक्षित विद्युत् ऋणात्मकता का प्रभाव कार्बनिक यौगिकों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों पर भी पड़ता है, जिनका वर्णन आगामी एककों में किया गया है।

12.1.2 π आबंधों के कुछ अभिलक्षण

π (पाइ) आबंध के निर्माण में दो निकटवर्ती परमाणुओं के *p* कक्षकों का समानांतर अभिविन्यास समुचित पार्श्व अतिव्यापन के लिए आवश्यक है। अत: $CH_2=CH_2$ अणु में सभी परमाणु एक ही तल में होने चाहिए। इस अणु के प्रत्येक कार्बन पर उपस्थित *p*- कक्षक समानांतर तथा अणु के तल के लंबवत होते हैं। एक CH_2 को दूसरे के सापेक्ष में घुमाने पर *p*- कक्षकों के अधिकतम अतिव्यापन में बाधा उत्पन्न होती है। फलत: (C=C) कार्बन–कार्बन द्विआबंध के चारों ओर घूर्णन प्रतिबंधित हो जाता है। π आबंध का इलेक्ट्रॉन आवेशअभ्र आबंधित परमाणुओं के तल के ऊपर एवं नीचे स्थित होता है। सामान्यत: π आबंध बहुआबंधयुक्त यौगिकों में मुख्य सक्रिय केंद्र उपलब्ध कराते हैं। यह आक्रामक अभिकर्मकों के लिए इलेक्ट्रॉनों को आसानी से उपलब्ध कराता है।

उदाहरण 12.1

निम्नलिखित अणुओं में से प्रत्येक में कितने σ तथा π आबंध हैं?

(क) $H-C\equiv C-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=CH-CH_3$

(ख) $CH_2=C=CH\ CH_3$

हल

(क) σ C-C: 4; σ C-H: 6; π C = C:I; πC≡C:2

(ख) σ C-C:3; σ C-H: 6; π C = C;2

उदाहरण 12.2

निम्नलिखित यौगिकों में प्रत्येक कार्बन की संकरण अवस्था क्या है?

(क) CH_3Cl, (ख) $(CH_3)_2CO$, (ग) CH_3CN, (घ) $HCONH_2$, (ङ) $CH_3\ CH=CHCN$

हल

(क) sp^3, (ख) sp^3, sp^2, (ग) sp^3, *sp*, (घ) sp^2, (ङ) sp^3, sp^2, sp^2, *sp*

उदाहरण 12.3

निम्नलिखित यौगिकों में कार्बन की संकरण अवस्था एवं अणुओं की आकृतियाँ क्या हैं?

(क) $H_2C=O$, (ख) CH_3F, (ग) $HC\equiv N$

हल

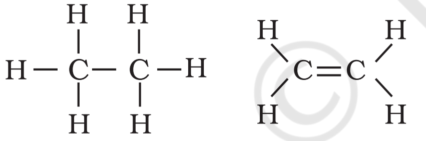
(क) sp^2 संकरित कार्बन, त्रिकोणीय समतल, (ख) sp^3 संकरित कार्बन, चतुष्फलकीय, (ग) sp^3 संकरित कार्बन, रैखीय।

© NCERT not to be republished

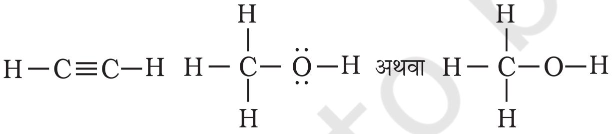
12.3 कार्बनिक यौगिक का संरचनात्मक निरूपण

12.3.1 पूर्ण संघनित तथा आबंध-रेखा संरचनात्मक सूत्र

कार्बनिक यौगिकों के संरचनात्मक सूत्र लिखने की कई विधियाँ हैं। इनमें कुछ विधियाँ लूइस-संरचना अथवा बिंदु-संरचना, लघु आबंध संरचना (Dash structure), संघनित संरचना (Condensed structure) तथा आबंध रेखा संरचना है। लघु रेखा (–) द्वारा इलेक्ट्रॉन-युग्म सहसंयोजक आबंध को दर्शाकर लूइस संरचना सरल की जा सकती है। आबंध बनाने वाले इलेक्ट्रॉनों पर ऐसे संरचनात्मक सूत्र केंद्रित होते हैं। एकल आबंध, द्विआबंध तथा त्रिआबंध को क्रमशः एक लघु रेखा (–), द्विलघु रेखा (=) तथा त्रिलघु रेखा (≡) द्वारा दर्शाया जाता है। विषम परमाणुओं (जैसे–ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन आदि) पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन–युग्म को दो बिंदुओं (..) द्वारा दर्शाया जाता है, परंतु कभी-कभी ऐसा नहीं भी होता है। अतः एथेन (C_2H_6), एथीन (C_2H_4), एथाइन (C_2H_2) तथा मेथेनॉल (CH_3 OH) के संरचनात्मक सूत्रों को निम्नलिखित प्रणाली द्वारा निरूपित किया जाता है। ऐसे संरचनात्मक निरूपणों को 'पूर्ण संरचनात्मक सूत्र' (Complete structure formula) कहा जाता है।



एथेन एथीन



एथाइन मेथेनॉल

इन संरचना–सूत्रों को कुछ या सारे सहसंयोजक आबंधों को हटाकर तथा एक परमाणु से जुड़े समान समूह को कोष्ठक में लिखकर उनकी संख्या को पादांक में प्रदर्शित कर, संक्षिप्त किया जा सकता है। इन संक्षिप्त सूत्रों को 'संघनित संरचनात्मक सूत्र' (Condenstructural formula) कहते हैं। अतः एथेन, एथीन, एथाइन तथा मेथेनॉल को इस प्रकार लिखा जा सकता है–

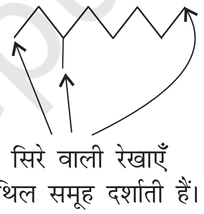
$CH_3\,CH_3$	$H_2C{=}CH_2$	$HC{\equiv}CH$	CH_3OH
एथेन	एथीन	एथाइन	मेथेनॉल

इस प्रकार, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ को और भी संघनित रूप $CH_3\,(CH_2)_6\,CH_3$ द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इसे और सरल बनाने के लिए कार्बनिक रसायनज्ञों ने संरचनाओं को निरूपित करने हेतु केवल रेखाओं का उपयोग किया। इसे **आबंध-रेखा संरचनात्मक सूत्र** (bond-line structural) में कार्बन तथा हाइड्रोजन परमाणुओं को नहीं लिखा जाता, बल्कि कार्बन-कार्बन आबंधों को टेढ़ी-मेढ़ी (जिग-जैग) रेखाओं द्वारा दर्शाया जाता है। केवल ऑक्सीजन, क्लोरीन, नाइट्रोजन इत्यादि परमाणुओं को विशेष रूप से लिखा जाता है। सिरे पर स्थित रेखा मेथिल (—CH_3) समूह इंगित करती है (जब तक किसी क्रियात्मक समूह द्वारा नहीं दर्शाया गया हो)। आंतरिक रेखाएँ उन कार्बन परमाणुओं को इंगित करती हैं, जो अपनी संयोजकता को पूर्ण करने के लिए आवश्यक हाइड्रोजन से आबंधित होते हैं। जैसे–

(i) 3-मेथिलऑक्टेन को निम्नलिखित रूपों में दर्शाया जा सकता है–

(क) $CH_3CH_2CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
  |
  CH_3

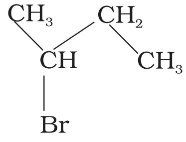
(ख)



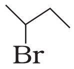
(ii) 3–ब्रोमोब्यूटेन को दर्शाने के विभिन्न तरीके :

(क) $CH_3CH\,BrCH_2CH_3$

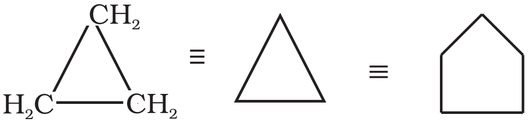
(ख)



(ग)

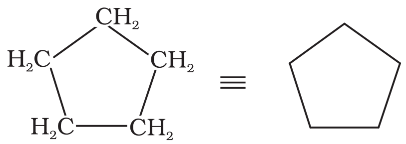


चक्रीय यौगिकों में आबंध-रेखा सूत्रों को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

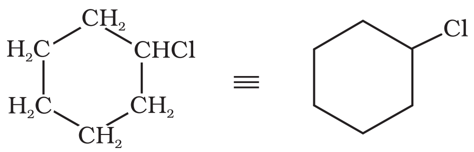


साइक्लोप्रोपेन

© NCERT not to be republished



साइक्लोपेन्टेन



क्लोरोसाइक्लोहेक्सेन

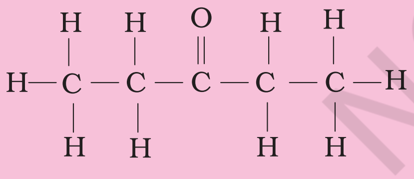
उदाहरण 12.4

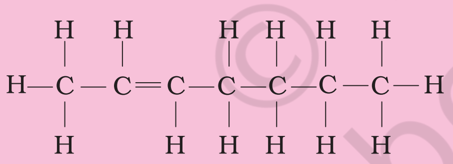
निम्नलिखित संघनित सूत्रों को पूर्ण संरचनात्मक सूत्रों में लिखिए–

(क) $CH_3CH_2COCH_2CH_3$

(ख) $CH_3CH{=}CH(CH_2)_3CH_3$

हल

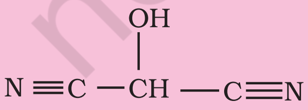
(क) 

(ख) 

उदाहरण 12.5

निम्नलिखित यौगिकों का संरचना–सूत्र संघनित रूप में लिखिए तथा उनका आबंध-रेखा सूत्र भी दीजिए–

(क) $HOCH_2\ CH_2CH_2CH\ (CH_3)\ CH\ (CH_3)\ CH_3$

(ख) 

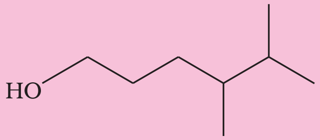
हल

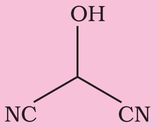
संघनित सूत्र:

(क) $HO(CH_2)_3\ CHCH_3\ CH(CH_3)_2$

(ख) $HOCH(CN)_2$

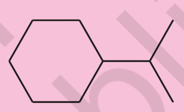
आबंध रेखा सूत्र

(क) 

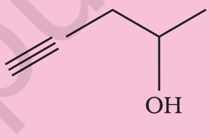
(ख) 

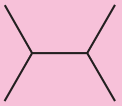
उदाहरण 12.6

निम्नलिखित आबंध रेखा-सूत्रों को विस्तारित रूप में कार्बन तथा हाइड्रोजन सहित सभी परमाणुओं को दर्शाते हुए लिखिए–

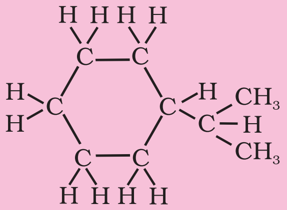
(क) 

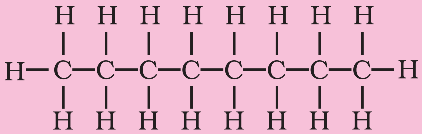
(ख)

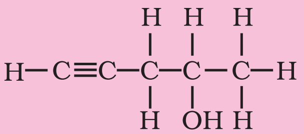
(ग) 

(घ) 

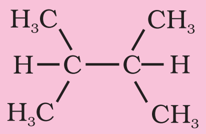
हल

(क) 

(ख) 

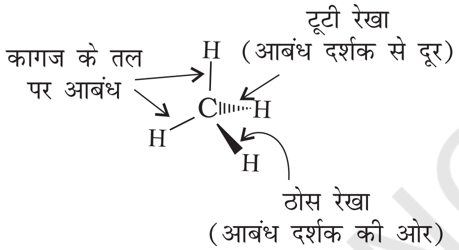
(ग) 

(घ)



12.3.2 कार्बनिक यौगिकों का त्रिविमी सूत्र

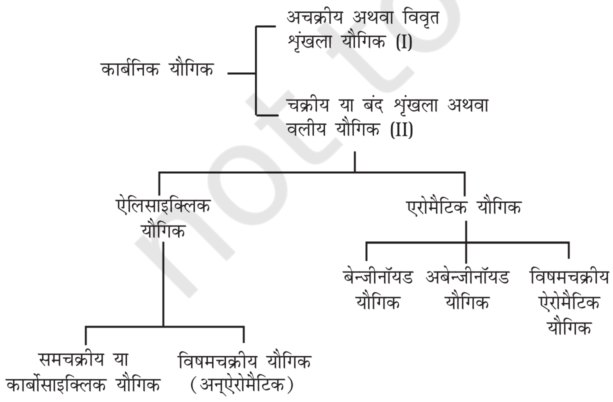
कागज पर कार्बनिक यौगिकों के त्रिविमी (3D) सूत्र में कुछ पद्धतियों का प्रयोग किया जाता है। उदाहरणार्थ–द्विविमी संरचना को त्रिविमी संरचना में देखने के लिए ठोस तथा डैश वेज सूत्र का उपयोग किया जाता है। इन सूत्रों में ठोस वेज उस आबंध को दर्शाता है, जो कागज के तल से दर्शक की ओर प्रक्षेपी है और डैश वेज विपरीत दिशा में, अर्थात् दर्शक के दूर जाने वाले आबंध को दर्शाता है। कागज के तल में स्थित आबंध को साधारण रेखा (–) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। चित्र 12.1 में मेथैन अणु का त्रिविमी सूत्र दर्शाया गया है।



चित्र 12.1 CH_4 के वेज तथा डैश सूत्र प्रदर्शन

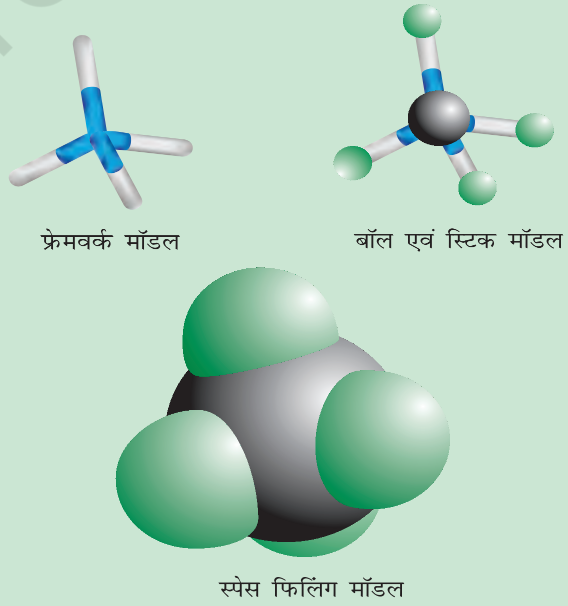
12.4 कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण

कार्बनिक यौगिकों की वर्तमान बड़ी संख्या और बढ़ती हुई संख्या के कारण इन्हें संरचनाओं के आधार पर वर्गीकृत करना आवश्यक हो गया है। कार्बनिक यौगिकों को मोटे तौर पर इस प्रकार वर्गीकृत किया गया है–



आण्विक मॉडल

कार्बनिक अणुओं की त्रिविमी आकृति आण्विक मॉडलों की सहायता से भली-भाँति समझी जा सकती है। लकड़ी या प्लास्टिक या धातु के बने ये मॉडल बाज़ार में उपलब्ध होते है। सामान्यत: तीन प्रकार के आण्विक मॉडलों का उपयोग किया जाता है– (1) फ्रेमवर्क, अर्थात् ढाँचागत मॉडल, (2) बॉल तथा स्टिक, अर्थात् गेंद और छड़ी मॉडल तथा (3) स्पेस फिलिंग, अर्थात् स्थानीय पूरक मॉडल। फ्रेमवर्क मॉडल अणु में केवल आबंधों को दर्शाता है। इसमें परमाणु नहीं दिखाए जाते। यह मॉडल अणु के परमाणुओं के आकार की अनदेखी करते हुए आबंधों का प्रारूप दर्शाता है। बॉल तथा स्टिक मॉडल में आबंध तथा परमाणु–दोनों को दर्शाया जाता है। बॉल परमाणु को दर्शाते हैं, जबकि स्टिक आबंध को दर्शाती है। असंतृप्त अणुओं (जैसे C=C) को दर्शाने के लिए स्टिक के स्थान पर स्प्रिंग प्रयुक्त की जाती है। स्पेस-फिलिंग मॉडल में प्रत्येक परमाणु का आपेक्षिक आकार प्रदर्शित किया जाता है, जो उसकी वांडरवाल्स त्रिज्या पर आधारित होता है। इस मॉडल में आबंध नहीं दर्शाए जाते हैं। यह अणु में प्रत्येक परमाणु द्वारा घेरे गए आयतन को प्रदर्शित करता है। इन मॉडलों के अतिरिक्त आण्विक मॉडल के लिए कंप्यूटर ग्राफिक्स का उपयोग किया जा सकता है।



चित्र 12.2

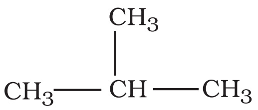
© NCERT not to be republished

I अचक्रीय अथवा विवृत शृंखला यौगिक

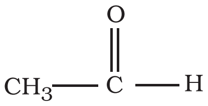
इन यौगिकों को **ऐलिफेटिक** (वसीय यौगिक) भी कहा जाता है, जिनमें सीधा या शाखित शृंखला यौगिक होते हैं। जैसे–

CH_3CH_3

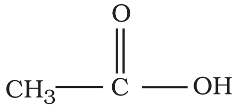
एथेन



आइसोब्यूटेन



ऐसीटैल्डिहाइड

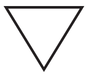


ऐसीटिक अम्ल

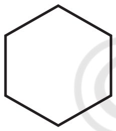
II चक्रीय या बंद शृंखला अथवा वलीय यौगिक

(क) ऐलिसाइक्लिक यौगिक

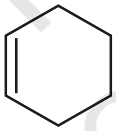
ऐलिसाइक्लिक (ऐलिफेटिक चक्रीय) यौगिकों में कार्बन परमाणु जुड़कर एक समचक्रीय (Homocyclic) वलय बनाते हैं।



साइक्लोप्रोपेन

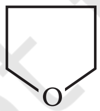


साइल्कोहेक्सेन



साइक्लोहेक्सीन

कभी-कभी वलय में कार्बन परमाणु के अलावा अन्य परमाणु जुड़कर विषमचक्रीय वलय बनाते हैं। टैट्राहाइड्रोफ्यूरैन इस प्रकार के यौगिकों का एक उदाहरण



टैट्राहाइड्रोफ्यूरैन

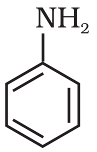
ये एलिफेटिक यौगिकों के समान कुछ गुणधर्म प्रदर्शित करते हैं।

(ख) ऐरोमैटिक यौगिक

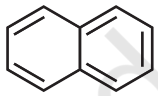
ऐरोमैटिक यौगिक एक विशेष प्रकार के यौगिक हैं, जिनके विषय में आप एकक 13 में विस्तार से अध्ययन करेंगे। इनमें बेंज़ीन तथा अन्य संबंधित चक्रीय यौगिक (बेन्ज़िनॉइड) सम्मिलित हैं। ऐलिसाइक्लिक यौगिक के समान ऐरोमैटिक यौगिकों की वलय में विषम परमाणु हो सकते हैं। ऐसे यौगिकों को 'विषमचक्रीय ऐरोमैटिक यौगिक' कहा जाता है। इन यौगिकों के कुछ उदाहरण ये हैं–

बेन्ज़िनॉइड ऐरोमैटिक यौगिक

बेन्ज़ीन

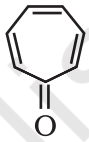


ऐनीलीन



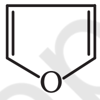
नेफ्थैलीन

अबेन्ज़िनॉइड यौगिक

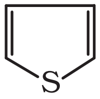


ट्रोपोन

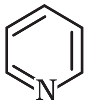
विषमचक्रीय ऐरोमैटिक यौगिक



फ्यूरैन



थायोफीन



पिरीडीन

कार्बनिक यौगिकों को क्रियात्मक समूहों के आधार पर सजातीय श्रेणियों (Honologous series) में वर्गीकृत किया जाता है।

12.4.1 क्रियात्मक समूह या प्रकार्यात्मक समूह

किसी कार्बनिक यौगिक की कार्बन शृंखला से जुड़ा परमाणु या परमाणुओं का समूह, जो कार्बनिक यौगिकों में अभिलाक्षणिक रासायनिक गुणों के लिए उत्तरदायी होता है, **क्रियात्मक समूह** या **प्रकार्यात्मक समूह** (Functional Group) कहलाता है। उदाहरणार्थ– हाइड्रॉक्सिल समूह (- OH) ऐल्डिहाइड समूह (- CHO) कार्बोक्सिलिक अम्ल-समूह (- COOH) आदि।

12.4.2 सजातीय श्रेणियाँ

कार्बनिक यौगिकों के समूह अथवा ऐसी श्रेणी, जिसमें एक विशिष्ट क्रियात्मक समूह हो, **सजातीय श्रेणी** बनाते हैं। इसके सदस्यों को 'सजात' (Homologous) कहते हैं। सजातीय श्रेणी के सदस्यों को एक सामान्य सूत्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इसके क्रमागत सदस्यों के अणुसूत्रों में मध्य - CH_2 इकाई का अंतर होता है। कार्बनिक यौगिकों की कई सजातीय श्रेणियाँ

© NCERT not to be republished

हैं। इनमें से कुछ हैं–ऐल्केन, ऐल्कीन, ऐल्काइन, ऐल्किल हैलाइड, ऐल्केनॉल, ऐल्कनैल, ऐल्केनोन, ऐल्केनॉइक अम्ल, ऐमीन इत्यादि।

यह भी संभव है कि किसी यौगिक में दो या अधिक समान अथवा भिन्न-भिन्न प्रकार्यात्मक (क्रियात्मक) समूह हो, यह बहुक्रियात्मक यौगिक प्रदान करते हैं।

12.5 कार्बनिक यौगिकों की नामपद्धति

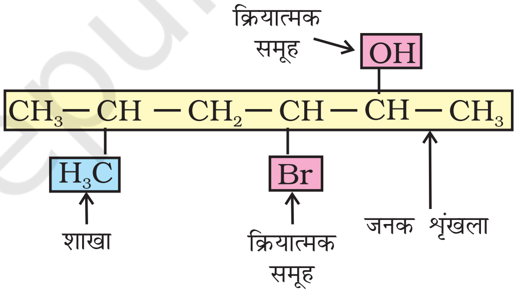
कार्बनिक रसायन लाखों कार्बनिक यौगिकों से संबंधित है। उनकी स्पष्ट पहचान के लिए यौगिकों के नामांकन की एक सुव्यवस्थित विधि विकसित की गई है, जिसे **आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC Internatinal Union of Pure And Applied Chemistry)** विधि कहते हैं। इस सुव्यवस्थित नामांकन प्रणाली में यौगिकों के नाम को उसकी संरचना से सहसंबंधित किया गया है, जिससे पढ़ने या सुनने वाला व्यक्ति यौगिक के नाम के आधार पर उसकी संरचना उत्पन्न कर सके।

आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति से पूर्व कार्बनिक यौगिकों का नाम उनके स्रोत अथवा किसी गुण के आधार पर दिया जाता था। उदाहरणार्थ– सिट्रिक अम्ल का नाम उसके सिट्रस फलों में पाए जाने के कारण दिया गया है। लाल चींटी में पाए जाने वाले अम्ल का नाम 'फॉर्मिक अम्ल' दिया गया है, क्योंकि चींटी के लिए लैटिन शब्द 'फार्मिका' (Formica) है। यह नाम पारंपरिक है। ये रूढ़ (trivial) अथवा सामान्य (Common) नाम कहलाते हैं। वर्तमान समय में भी कुछ यौगिकों को सामान्य नाम दिए जाते हैं। उदाहरणार्थ– कुछ वर्ष पूर्व प्राप्त कार्बन के एक नवीन रूप C_{60} गुच्छे (क्लस्टर) का नाम 'बकमिंस्टर फुलेरीन' (Buckminster fullerene) रखा गया, क्योंकि इसकी आकृति अल्पांतरी गुंबदों (Geodesic Domes) से मिलती-जुलती है। प्रसिद्ध अमेरिकी वास्तुशिल्पी आर. बुकमिंस्टर फुलेर (R. Buckminster fuller) ने इन्हें लोकप्रिय बनाया था। कुछ यौगिकों के संबंध में आई.यू.पी.ए.सी. नाम अधिक लंबे अथवा जटिल होते हैं। इस कारण भी उनका सामान्य नाम रखना आवश्यक हो जाता है। कुछ कार्बनिक यौगिकों के सामान्य नाम सारणी 12.1 में दिए गए हैं।

12.5.1 आई.यू.पी.ए.सी. नामकरण

किसी कार्बनिक यौगिक को सुव्यवस्थित नाम देने के लिए मूल हाइड्रोकार्बन तथा उससे जुड़े क्रियात्मक समूहों की पहचान करनी होती है। नीचे दिए गए उदाहरण को देखिए।

जनक हाइड्रोकार्बन के नाम में उपयुक्त पूर्वलग्न, अंतर्लग्न तथा अनुलग्न को संयुक्त करके वास्तविक यौगिक का नाम प्राप्त किया जा सकता है। केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन युक्त यौगिक **'हाइड्रोकार्बन'** कहलाते हैं। कार्बन-कार्बन एकल आबंधवाले हाइड्रोकार्बन को 'संतृप्त हाइड्रोकार्बन' कहते हैं। ऐसे यौगिकों की सजातीय श्रेणी के सुव्यवस्थित IUPAC नाम को ऐल्केन (alkane) कहते हैं। इनका पूर्व नाम 'पैराफिन' (लैटिन : लिटिल, ऐफिनिटी, अर्थात् कम क्रियाशील) था। असंतृप्त हाइड्रोकार्बन में कम से कम एक कार्बन-कार्बन द्विआबंध या त्रिआबंध होता है।



12.5.2 ऐल्केनों की IUPAC नामपद्धति

सीधी शृंखलायुक्त हाइड्रोकार्बन : मेथेन और ब्यूटेन के अतिरिक्त शेष यौगिकों के नाम सीधी शृंखला-संरचना पर आधारित है, जिनके पश्चलग्न में 'ऐन' (ane) तथा इससे पूर्व

सारणी 12.1 कुछ कार्बनिक यौगिकों के सामान्य अथवा रूढ़ नाम

यौगिक	सामान्य नाम	यौगिक	सामान्य नाम
CH_4	मेथेन	$CHCl_3$	क्लोरोफार्म
$H_3CCH_2CH_2CH_3$	*n*—ब्यूटेन	CH_3COOH	ऐसीटिक अम्ल
$(H_3C)_2$ CH CH_3	आइसोब्यूटेन	C_6H_6	बेन्जीन
$(H_3C)_4C$	निओपेन्टेन	$C_6H_5OCH_3$	ऐनीसॉल
$H_3CCH_2CH_2OH$	*n*—प्रोपिल ऐल्कोहॉल	$C_6H_5NH_2$	ऐनिलीन
HCHO	फार्मेल्डिहाइड	$C_0H_5COCH_3$	ऐसीटोफ़ीनोन
$(H_3C)_2$ CO	ऐसीटोन	$CH_3OCH_2CH_3$	एथिल मेथिल ईथर

© NCERT not to be republished

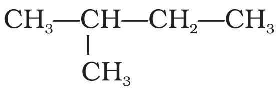
शृंखला में उपस्थित कार्बन परमाणु की संख्या से संगित किया जाता है। कुछ संतृप्त सीधी शृंखला हाइड्रोकार्बनों के IUPAC नाम सारणी 12.2 में दिए गए हैं। इस सारणी में दिए गए ऐल्केनों के दो क्रमागत सदस्यों के मध्य केवल CH_2 समूह का अंतर है। ये ऐल्केन श्रेणी के सजात (Homologues) हैं।

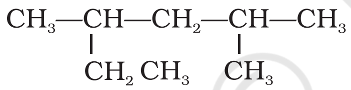
सारणी 12.2

नाम	अणुसूत्र	नाम	अणुसूत्र
मेथेन	CH_4	हेप्टेन	C_7H_{16}
एथेन	C_2H_6	ऑक्टेन	C_8H_{18}
प्रोपेन	C_3H_8	नोनेन	C_9H_{20}
ब्यूटेन	C_4H_{10}	डेकेन	$C_{10}H_{22}$
पेन्टेन	C_5H_{12}	आईकोसेन	$C_{20}H_{42}$
हेक्सेन	C_6H_{14}	ट्राईकोन्टेन	$C_{30}H_{62}$

शाखित शृंखलायुक्त हाइड्रोकार्बन

शाखित शृंखला (Branced Chain) से युक्त यौगिकों में कार्बन परमाणुओं की छोटी शृंखलाएँ जनक के शृंखला एक या कई कार्बनों के साथ जुड़ी रहती हैं। ये छोटी कार्बन-शृंखला (शाखाएँ) 'ऐल्किल समूह' कहलाती है। उदाहरणार्थ–

(क) 

(ख) 

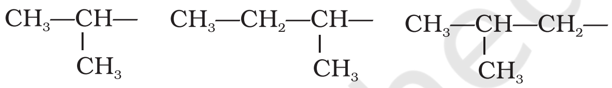
ऐसे यौगिक का नाम देने के लिए ऐल्किल समूह का नाम पूर्वलग्न के रूप में जनक ऐल्केन के नाम के साथ संयुक्त कर देते हैं। संतृप्त हाइड्रोकार्बन के कार्बन से एक हाइड्रोजन परमाणु हटाने पर ऐल्किल समूह प्राप्त होता है। इस प्रकार CH_4 से $-CH_3$ प्राप्त होता है। इसे 'मेथिल समूह' कहा जाता है। ऐल्किल समूह का नाम प्राप्त करने के लिए संबंधित ऐल्केन

सारणी 12.3 कुछ ऐल्किल समूह

ऐल्केन		ऐल्किल-समूह	
अणुसूत्र	ऐल्केन का नाम	संरचना-सूत्र	ऐल्किल समूह का नाम
CH_4	मेथिल	$-CH_3$	मेथेन
C_2H_6	एथिल	$-CH_2CH_3$	एथेन
C_3H_8	प्रोपिल	$-CH_2CH_2CH_3$	प्रोपेन
C_4H_{10}	ब्यूटिल	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	ब्यूटेन
$C_{10}H_{22}$	डेकिल	$-CH_2(CH_2)_8CH_3$	डेकेन

के नाम से ऐन (ane) को (इल) (yl) द्वारा विस्थापित करते हैं। कुछ ऐल्किल समूहों के नाम सारणी 12.3 में दिए गए हैं।

कुछ ऐल्किल समूहों के नाम लघु रूप में भी लिखे जाते हैं। जैसे– मेथिल को Me, एथिल को Et, प्रोपिल को Pr तथा ब्यूटिल को Bu लिखते हैं। ऐल्किल समूह शाखित भी होती है, जैसा नीचे दिखाया गया है। साधारण शाखित समूहों के विशिष्ट रूढ़ नाम होते हैं। उदाहरणार्थ– ब्यूटिल समूहों के नाम द्वितीयक (*sec*)-ब्यूटिल, आइसोब्यूटिल तथा तृतीयक(*tert*)-ब्यूटिल हैं। $—CH_2C(CH_3)_3$ संरचना के लिए 'निओपेन्टिल समूह' नाम का प्रयुक्त किया जाता है।



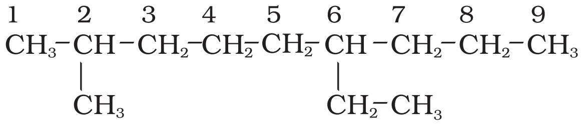
आइसोप्रोपिल   *sec*-ब्यूटिल   आइसो ब्यूटिल

tert-ब्यूटिल   निओपेन्टिल

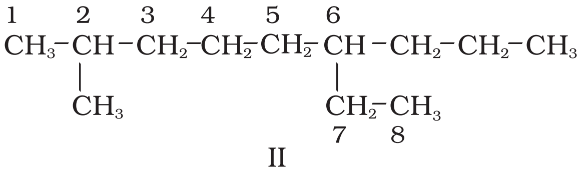
शाखित शृंखला ऐल्केनों का नामकरण

हमें शाखित शृंखला वाले ऐल्केन बड़ी संख्या में मिलते हैं। उनके नामकरण के नियम निम्नलिखित हैं–

1. सर्वप्रथम अणु में दीर्घतम कार्बन शृंखला का चयन किया जाता है। अग्रलिखित उदाहरण (I) में दीर्घतम शृंखला में नौ कार्बन हैं। यही जनक शृंखला (Parent Chain) है। संरचना II में प्रदर्शित जनक शृंखला का चयन सही नहीं है, क्योंकि इसमें केवल आठ ही कार्बन हैं।



I

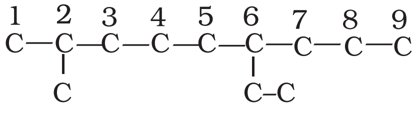


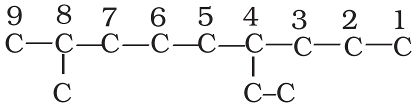
II

2. जनक ऐल्केन को पहचानने के लिए जनक शृंखला के कार्बन परमाणुओं का अंकन किया जाता है तथा हाइड्रोजन परमाणु को प्रतिस्थापित करने वाले ऐल्किल समूह के

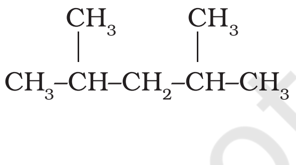
© NCERT not to be republished

कारण शाखित होनेवाले कार्बन परमाणु के स्थान का पता लगाया जाता है। क्रमांकन उस छोर से प्रारंभ करते हैं, जिससे शाखित कार्बन परमाणुओं को लघुतम अंक मिले। अत: उपर्युक्त उदाहरण में क्रमांकन बाईं से दाईं ओर होना चाहिए (कार्बन 2 और 6 पर शाखन), न कि दाईं से बाईं ओर (जब शाखित कार्बन परमाणुओं को 4 और 8 संख्या मिलेंगी)।

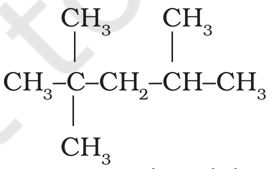




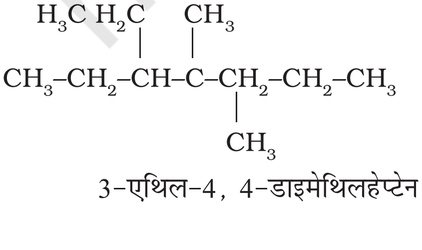
3. मूल ऐल्केन के नाम में शाखा के रूप में ऐल्किल समूहों के नाम पूर्वलग्न के रूप में संयुक्त करते हैं और प्रतिस्थापी समूहों की स्थिति को उचित संख्या द्वारा दर्शाते हैं। भिन्न ऐल्किल-समूहों के नामों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखा जाता है। अत: उपर्युक्त यौगिक का नाम 6-एथिल-2-मेथिलनोनेन होगा। (ध्यान देने योग्य बात यह है कि समूह तथा संख्या के मध्य संयोजक-रेखा (Hyphen) तथा मेथिल और नोनेन को साथ मिलाकर लिखा जाता है।)
4. यदि दो या दो से अधिक समान प्रतिस्थापी समूह हों, तो उनकी संख्याओं के मध्य अल्पविराम (,) लगाया जाता है। समान प्रतिस्थापी समूहों के नाम को दुबारा न लिखकर उचित पूर्वलग्न, जैसे– डाइ (2 के लिए), ट्राइ (3 के लिए), टेट्रा (4 के लिए), पेंटा (5 के लिए), हेक्सा (6 के लिए) आदि प्रयुक्त करते हैं, परंतु नाम लिखते समय प्रतिस्थापी समूहों के नामों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखते हैं। निम्नलिखित उदाहरण इन नियमों को स्पष्ट करते हैं–



2, 4-डाइमेथिलपेन्टेन

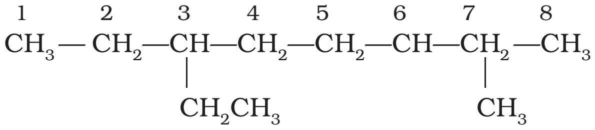


2, 2, 4-ट्राइमेथिलपेन्टेन

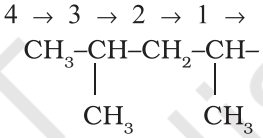


3-एथिल-4, 4-डाइमेथिलहेप्टेन

5. यदि दो प्रतिस्थापियों की स्थितियाँ तुल्य हों, तो अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में पहले आनेवाले अक्षर को लघु अंक दिया जाता है। अत: निम्नलिखित यौगिक का सही नाम 3-एथिल-6-मेथिलऑक्टेन है, न कि 6-एथिल-3-मेथिलऑक्टेन।



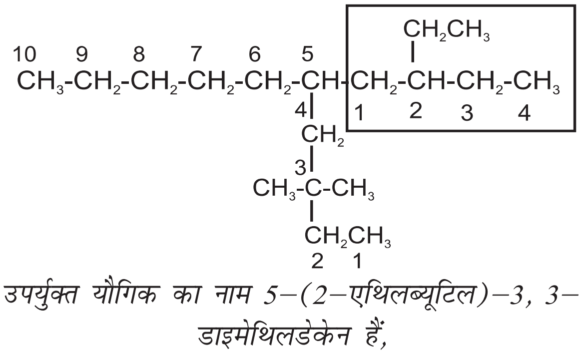
6. शाखित ऐल्किल समूह का नाम उपर्युक्त नियमों की सहायता से प्राप्त किया जा सकता है, परंतु शाखित शृंखला का कार्बन परमाणु, जो जनक शृंखला से बंधित होता है, को इस उदाहरण की तरह संख्या 1 दी जाती है।



1, 3-डाइमेथिलब्यूटिल

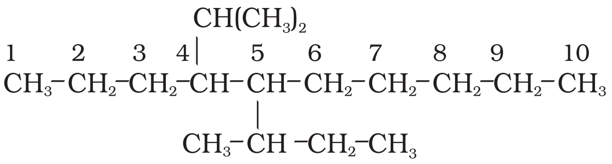
ऐसे शाखित शृंखला समूह के नाम को कोष्ठक में लिखा जाता है। प्रतिस्थापी समूहों के रूढ़ नाम वर्णमाला-क्रम में लिखते समय **आइसो (iso) और निओ (neo) पूर्वलग्नों को मूल ऐल्किल समूह के नाम का भाग माना जाता है। परंतु द्वितीयक (sec–) तथा तृतीयक (tert–) पूर्वलग्नों को मूल ऐल्किल समूह के नाम का भाग नहीं माना जाता।** आइसो और अन्य संबंधित पूर्वलग्नों का उपयोग आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति में भी किया जाता है, लेकिन तभी तक, जब तक ये और आगे शाखित न हों। बहुप्रतिस्थापित यौगिकों में निम्नलिखित नियमों को आप याद रखें–

- यदि समान संख्या की दो शृंखलाएँ हों, तो अधिक पार्श्व शृंखलाओं वाली शृंखला का चयन करना चाहिए।
- शृंखला के चयन के बाद क्रमांकन उस छोर से आरंभ करना चाहिए, जिस छोर से प्रतिस्थापी समीप हो।

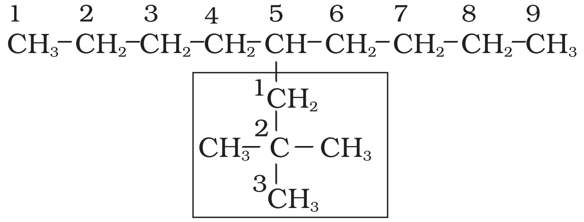


उपर्युक्त यौगिक का नाम 5–(2–एथिलब्यूटिल)–3, 3–डाइमेथिलडेकेन हैं,
न कि 5–(2,2–डाइमेथिलब्यूटिल)– 3–ऐथिलडेकेन

© NCERT not to be republished

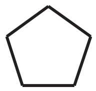


5-sec-ब्यूटिल-4-आइसोप्रोपिल डेकेन

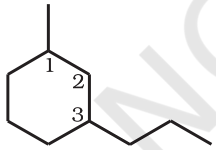


5-(2, 2-डाइमेथिलप्रोपिल)-नोनेन

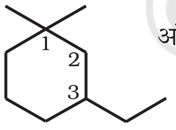
चक्रीय यौगिक : एकलचक्रीय संतृप्त यौगिक का नाम संबंधित विवृत–शृंखला ऐल्केन के नाम के प्रारंभ में 'साइक्लो' पूर्वलग्न लगाकर प्राप्त करते हैं। यदि पार्श्व–शृंखलाएँ उपस्थित हों, तो उपर्युक्त नियमों का पालन हम करते हैं। कुछ चक्रीय यौगिकों के नाम नीचे दिए गए हैं–



साइक्लोपेंटेन



1-मेथिल-3-प्रोपिल हेक्सेन



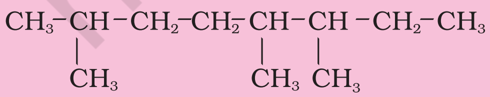
अंगेजी वर्णमाला के क्रम में अंकन

3-एथिल-1, 1-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

(1-एथिल-3, 3-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन गलत है)

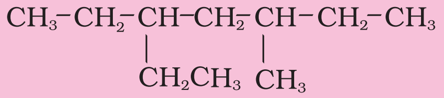
उदाहरण 12.7

कुछ हाइड्रोकार्बनों के IUPAC नाम तथा संरचनाएँ नीचे दी गई हैं। कारणसहित बताइए कि कोष्ठक में दिए गए नाम अशुद्ध क्यों हैं–

(क) 

2, 5, 6, ट्राइमेथिलऑक्टेन

[3, 4, 7-ट्राइमेथिलऑक्टेन गलत है]

(ख) 

3-एथिल-5-मेथिलहेप्टेन

[5-एथिल-3-मेथिलहेप्टेन गलत है]

हल

(क) 2, 5, 6 लघुतम अंक 3, 5, 7 की अपेक्षा न्यून है।

(ख) प्रतिस्थापी समूह तुल्य स्थितियों में हैं। इस दशा में क्रमांकन उस छोर से आरंभ करते हैं, जिस छोर से वर्णमाला क्रम में पहले आने वाले समूह को न्यून अंक मिले।

12.5.3 क्रियात्मक समूह से युक्त कार्बनिक यौगिकों की नामपद्धति

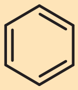
किसी कार्बनिक यौगिक में परमाणु अथवा परमाणुओं का समूह, जिसके कारण वह यौगिक विशिष्ट रासायनिक अभिक्रियाशीलता प्रदर्शित करता है, 'क्रियात्मक समूह' (Functional Group) कहलाता है। समान क्रियात्मक समूहवाले यौगिक समान अभिक्रियाएँ देते हैं। उदाहरणार्थ– CH_3OH, CH_3CH_2OH तथा $(CH_3)_2CHOH$ इन सभी में –OH क्रियात्मक समूह है, जिसके कारण वे सभी सोडियम धातु के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोजन मुक्त करते हैं। क्रियात्मक समूह की उपस्थिति के कारण कार्बनिक यौगिकों को क्रमानुसार विभिन्न वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है। कुछ क्रियात्मक समूह उनके पूर्वलग्न और अनुलग्न तथा कुछ कार्बनिक यौगिकों के नाम, जिनमें वे उपस्थित हैं, सारणी 12.4 में दिए गए हैं।

सर्वप्रथम उपस्थित क्रियात्मक समूह की पहचान की जाती है, ताकि उपयुक्त अनुलग्न का चयन हो सके। क्रियात्मक समूह की स्थिति दर्शाने के लिए दीर्घतम शृंखला का क्रमांकन उस छोर से करते हैं, ताकि उस कार्बन जिससे क्रियात्मक समूह बंधित है को न्यूनतम अंक मिले। सारणी 2.4 में दिए गए अनुलग्न का उपयोग करके यौगिक का नाम प्राप्त कर लिया जाता है।

बहुक्रियात्मक समूह वाले यौगिकों में उनमें से एक क्रियात्मक समूह को मुख्य क्रियात्मक समूह मान लिया जाता है और उस आधार पर यौगिक का नाम दिया जाता है। उचित पूर्वलग्नों का उपयोग करके बचे हुए क्रियात्मक समूहों को प्रतिस्थापी के रूप में नाम दिया जाता है। मुख्य क्रियात्मक समूह

© NCERT not to be republished

सारणी 12.4 कुछ क्रियात्मक समूह तथा कार्बनिक यौगिकों के वर्ग

यौगिक का वर्ग	क्रियात्मक समूह की संरचना	IUPAC समूह पूर्वलग्न	IUPAC अनुलग्न	उदाहरण
ऐल्केन	-	-	-ऐन	ब्यूटेन $CH_3(CH_2)_2CH_3$
ऐल्कीन	>C=C<	-	-ईन	ब्यूट-1-ईन $CH_2{=}CHCH_2CH_3$
ऐल्काइन	-C≡C-	-	-आइन	ब्यूट-1आइन $CH{\equiv}CCH_2CH_3$
ऐरीन	-	-	-	बेन्जीन 
हैलाइड	-X (X=F,Cl,Br,I)	हैलो-	-इल हैलाइड	1-ब्रोमोब्यूटेन $CH_3(CH_2)_2CH_2Br$
ऐल्कोहॉल	-OH	हाइड्रॉक्सी-	-ऑल	ब्यूटेन-2-ऑल $CH_3CH_2CHOHCH_3$
एल्डिहाइड	-CHO	फार्मिल या ऑक्सो	-एल	ब्यूटेनल $CH_3(CH_2)_2CHO$
कीटोन	>C=O	ऑक्सो	-ओन	ब्यूटेन-2-ऑन $CH_3CH_2COCH_3$
नाइट्राइल	-C≡N	सायनो	नाइट्राइल	पेंटेन नाइट्राइल $CH_3CH_2CH_2CH_2CN$
ईथर	-R-O-R-	एल्काक्सी	-	एथॉक्सीऐथेन $CH_3CH_2OCH_2CH_3$
कार्बोक्सिलिक अम्ल	-COOH	कार्बोक्सी	-ओइक अम्ल	ब्यूटेनोइक अम्ल $CH_3(CH_2)_2CO_2H$
कार्बोक्सिलेट आयन	$-COO^-$	-	-ओएट	सोडियम ब्यूटेनोएट $CH_3(CH_2)_2CO_2^-\,Na^+$
ऐस्टर	-COOR	एल्कसीकार्बोनिल	-ओएट	मिथइल प्रोपेनोएट $H_3CCH_2COOCH_3$
ऐसिल हैलाइड	-COX (X=F,Cl.Br,I)	टैलोकार्बोनिल	-ऑयल हैलाइड	ब्यूटेनॉयल क्लोराइड $CH_3(CH_2)_2COCl$
ऐमीन	$-NH_2$, >NH,>N-	एमीनो	-एमाइन	2-ब्यूटेनेमीन $CH_3CHNH_2CH_2CH_3$
ऐमाइड	$-CONH_2$, -CONHR, $-CONR_2$	कार्बाइल	-एमाइड	ब्यूटेनेमाइड $CH_3(CH_2)_2CONH_2$
नाइट्रो यौगिक	$-NO_2$	नाइट्रो	–	1-नाइट्रोब्यूटेन $CH_3(CH_2)_3NO_2$
सल्फोनिक अम्ल	$-SO_3H$	सल्फो	सल्फोनिक अम्ल	मेथिल सल्फोनिक अम्ल CH_3SO_3H

© NCERT not to be republished

का चयन प्राथमिकता के आधार पर किया जाता है। कुछ क्रियात्मक समूहों का घटता हुआ प्राथमिकता क्रम इस प्रकार है– –COOH, $–SO_3H$, –COOR (R = ऐल्किल समूह), –COCl, $–CONH_2$ –CN, –HC = O, >C = O, –OH, $–NH_2$, >C = C<, –C ≡ C–

R, C_6H_5–, हैलोजन (F, Cl, Br, I), NO_2, ऐल्कॉक्सी (OR) आदि को हमेशा प्रतिस्थापी पूर्वलग्न के रूप में लिखा जाता है। अत: यदि किसी यौगिक में ऐल्कोहॉल और कीटो समूह–दोनों हों, तो उसे 'हाइड्रॉक्सीएल्केनोन' नाम ही दिया जाएगा, क्योंकि हाइड्रॉक्सी समूह की अपेक्षा कीटो समूह को उच्च प्राथमिकता प्राप्त है।

उदाहरणार्थ–$HO\,CH_2\,(CH_2)_3\,CH_2\,CO\,CH_3$ का नाम 7- हाइड्रॉक्सीहेप्टेन-2-ओन होगा, न कि 2-ओक्सोहेप्टेन-7-ऑल। इसी प्रकार $Br\,CH_2\,CH = CH_2$ का सही नाम 3-ब्रोमोप्रोप -1-ईन है, न कि 1-ब्रोमोप्रोप -2-ईन।

यदि एक ही प्रकार के क्रियात्मक समूहों की संख्या एक से अधिक हो, तो उनकी संख्या दर्शाने के लिए उपयुक्त पूर्वलग्न, डाइ, ट्राई आदि वर्ग-अनुलग्न के पूर्व लिखा जाता है। ऐसे में वर्ग-अनुलग्न के पूर्व मूल ऐल्केन का पूर्ण नाम लिखते हैं। उदाहरणार्थ-$CH_2(OH)\,CH_2(OH)$ का नाम एथेन-1, 2 डाइऑल है, परंतु एक से अधिक द्विआबंध या त्रिआबंध होने पर ऐल्केन का 'न' प्रयुक्त नहीं किया जाता है। जैसे–$CH_2 = CH – CH = CH_2$ का नाम ब्यूटा -1, 3- डाइईन है।

उदाहरण 12.8

निम्नलिखित यौगिकों (i-iv) के IUPAC नाम लिखिए–

(i) $\overset{1}{C}H_3–\overset{2}{C}H_2–\overset{3}{C}H(OH)–\overset{4}{C}H_2–\overset{5}{C}H_2–\overset{6}{C}H(CH_3)–\overset{7}{C}H_2–\overset{8}{C}H_3$

हल

हाइड्रॉक्सी (OH) क्रियात्मक समूह होने के कारण अनुलग्न ऑल होगा।

दीर्घतम शृंखला में आठ कार्बन हैं। अत: मूल हाइड्रोकार्बन ऑक्टेन है।

OH कार्बन-संख्या 3 पर है। एक अन्य प्रतिस्थापी मेथिल समूह कार्बन -6 पर है। अत: यौगिक का नाम 6-मेथिलऑक्टेन -3- ऑल है।

(ii) $\underset{6}{C}H_3–\underset{5}{C}H_2–\underset{4}{C}(=O)–\underset{3}{C}H_2–\underset{2}{C}(=O)–\underset{1}{C}H_3$

हल

क्रियात्मक समूह कीटोन (> C = O) होने के कारण अनुलग्न 'ओन' होगा। दो कीटो-समूह होने के कारण 'डाइओन' अनुलग्न प्रयुक्त करेंगे। कीटो समूहों की स्थितियाँ 2 और 4 हैं। दीर्घतम शृंखला में 6 कार्बन परमाणु होने के कारण मूल ऐल्केन हेक्सेन है। अत: सही नाम हेक्सेन-2, 4- डाइओन है।

(iii) $\underset{6}{C}H_3–\underset{5}{C}(=O)–\underset{4}{C}H_2–\underset{3}{C}H_2–\underset{2}{C}H_2–\underset{1}{C}OOH$

हल

इसमें दो क्रियात्मक समूह (कीटो तथा कार्बोक्सी) हैं, जिनमें कॉर्बोक्सी-समूह मुख्य क्रियात्मक समूह है। अत: मूल शृंखला में अनुलग्न 'ओइक' अम्ल लगेगा। शृंखला का क्रमांकन उस कार्बन से आरंभ होगा, जिसमें-COOH क्रियात्मक समूह है। कार्बन-संख्या 5 पर स्थित कीटो को 'ऑक्सो' नाम दिया जाता है। दीर्घतम शृंखला, जिसमें क्रियात्मक समूह है, में 6 कार्बन परमाणु हैं। फलत: इसके मूल हाइड्रोकार्बन का नाम 'हैक्सेन' है। अत: यौगिक का नाम 5-ऑक्सोहेक्सोनोइक अम्ल है।

(iv) $\underset{6}{C}H \equiv \underset{5}{C}–\underset{4}{C}H=\underset{3}{C}H–\underset{2}{C}H=\underset{1}{C}H_2$

हल

दो क्रियात्मक समूह C=C कार्बन 1 तथा 3 पर हैं, जबकि C≡C समूह-स्थिति कार्बन-संख्या 5 पर है। इसके लिए क्रमश: डाइईन तथा 'आइन' अनुलग्न प्रयुक्त करेंगे। दीर्घतम शृंखला में 6 कार्बन हैं। इसलिए इसका मूल हाइड्रोकार्बन हेक्सेन है। अत: नाम हैक्सा-1, 3-डाइईन-5-आइन होगा।

उदाहरण 12.9

निम्नलिखित की संरचनाएँ लिखिए–

(i) 2-क्लोरोहेक्सेन,

(ii) पेंट-4-ईन-2-ऑल

(iii) 3-नाइट्रोसाइक्लोहेक्सीन,

© NCERT not to be republished

(iv) साइक्लोहेक्स -2- ईन -1- ऑल

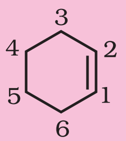
(v) 6-हाइड्रॉक्सीहेप्टेनैल

हल

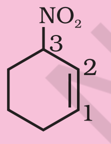
(i) हेक्सेन से स्पष्ट है कि दीर्घतम श्रृंखला में 6 कार्बन परमाणु हैं। क्रियात्मक समूह क्लोरो की स्थिति 2 है। अतः यौगिक की संरचना $CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH\ (Cl)\ CH_3$ है।

(ii) पेंट से स्पष्ट है कि मूल हाइड्रोकार्बन में 5 कार्बन परमाणु की श्रृंखला है। ईन तथा 'ऑल' क्रमश $>C=C<$ तथा –OH क्रियात्मक समूह के द्योतक हैं, जो क्रमशः 4 तथा 2 स्थितियों पर उपस्थित हैं। अतः यौगिक की संरचना $CH_2 = CH\ CH_2\ CH\ (OH)\ CH_3$ है।

(iii) साइक्लोहेक्सीन से स्पष्ट है कि छःसदस्यीय वलय में C=C उपस्थित है, जिसका क्रमांकन संरचना (I) में प्रदर्शित है। पूर्वलग्न 3-नाइट्रो यह इंगित करता है कि स्थिति 3 पर नाइट्रो समूह है। अतः यौगिक की संरचना II है। द्विबंध अनुलग्नक क्रियात्मक समूह है, जबकि NO_2 पूर्वलग्नक क्रियात्मक समूह है, इसलिए द्विबंध को NO_2 समूह से अधिक प्राथमिकता दी जाती है।

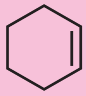


I

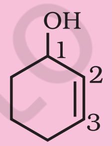


II

(iv) 1-ऑल इंगित करता है कि 1 की स्थिति कार्बन 1 C पर है। –OH अनुलग्नित क्रियात्मक समूह है। अतः C=C आबंध पर इसकी वरीयता होगी। इस प्रकार यौगिक की संरचना (II) है–



I



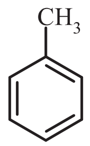
II

(v) 'हेप्टेनैल' से स्पष्ट है कि यौगिक एक ऐल्डिहाइड है, जिसमें 7 कार्बन परमाणुओं की श्रृंखला है। '6-हाइड्रॉक्सी' यह दर्शाता है कि स्थिति 6 पर- OH समूह है। अतः यौगिक का संरचनात्मक सूत्र निम्नलिखित है–

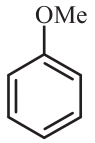
$CH_3\ CH\ (OH)\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CHO$ कार्बन श्रृंखला के क्रमांकन में-CHO समूह का कार्बन परमाणु सम्मिलित होता है।

12.5.4 बेन्ज़ीन व्युत्पन्नों की नामपद्धति

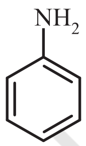
IUPAC पद्धति में बेन्ज़ीन व्युत्पन्न का नाम प्राप्त करने के लिए प्रतिस्थापी समूह का नाम पूर्वलग्न के रूप में 'बेन्ज़ीन' शब्द से पूर्व लिखते हैं, परंतु उनके यौगिकों के रूढ़ नाम (जो कोष्ठक में दिए गए हैं) भी काफी प्रचलित हैं।



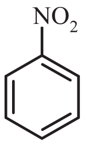
मेथिल बेन्ज़ीन (टॉलूईन)



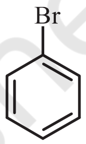
मेथॉक्सीबेन्ज़ीन (ऐनीसॉल)



एमीनोबेन्ज़ीन (ऐनीलीन)

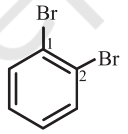


नाइट्रोबेन्ज़ीन



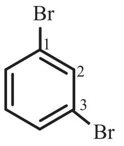
ब्रोमोबेन्ज़ीन

द्विप्रतिस्थापी बेन्ज़ीन व्युत्पन्न में प्रतिस्थापी समूहों की स्थितियाँ संख्याओं द्वारा दर्शाई जाती हैं। क्रमांकन इस प्रकार किया जाता है कि प्रतिस्थापी समूह वाली स्थितियों को न्यूनतम संख्या मिले। जैसे– इस यौगिक (ख) का नाम 1, 3-डाइब्रोमोबेन्ज़ीन होगा, न कि 1, 5-डाइब्रोमोबेन्ज़ीन।



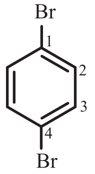
(क)

1, 2-डाइब्रोमोबेन्ज़ीन



(ख)

1, 3-डाइब्रोमोबेन्ज़ीन



(ग)

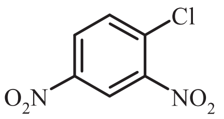
1, 4-डाइब्रोमोबेन्ज़ीन

नामांकरण की रूढ़ पद्धति में 1, 2-; 1, 3- और 1, 4- स्थितियों को क्रमशः ऑर्थो (*o*), मेटा (*m*) तथा पैरा (*p*) पूर्वलग्नों द्वारा भी दर्शाया जाता है। अतः 1, 3- डाइब्रोमोबेन्ज़ीन का नाम मेटा डाइब्रोमोबेन्ज़ीन भी है ('मेटा' का संक्षिप्त रूप *m* है) और डाइब्रोमोबेन्ज़ीन के अन्य समावयवों (क) 1, 2- तथा (ग) 1, 4- डाइब्रोमोबेन्ज़ीन को क्रमशः ऑर्थो (*o*) तथा पैरा (*p*) डाइब्रोमोबेन्ज़ीन कहेंगे।

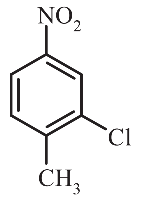
इन पूर्वलग्नों का उपयोग त्रि तथा बहुप्रतिस्थापी बेन्ज़ीन के नामांकरण में नहीं किया जाता है। प्रतिस्थापियों की स्थितियाँ निम्नतम संख्या के नियम का पालन करते हुए की जाती हैं। कभी-कभी बेन्ज़ीन व्युत्पन्न के रूढ़ नाम को मूल यौगिक लिया जाता है।

© NCERT not to be republished

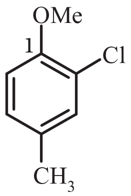
मूल यौगिक के प्रतिस्थापी की स्थिति को संख्या 1 देकर इस प्रकार क्रमांकन करते हैं कि शेष प्रतिस्थापियों को निम्नतम संख्याएं मिलें। प्रतिस्थापियों के नाम अंग्रेज़ी वर्णमाला क्रम में लिखे जाते हैं। इसके कुछ उदाहरण नीचे दिए जा रहे हैं–



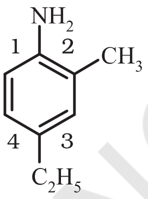
1-क्लोरो-2, 4-डाइनाइट्रोबेन्ज़ीन
(न कि 4-क्लोरो-1, 3-डाइनाइट्रोबेन्ज़ीन)



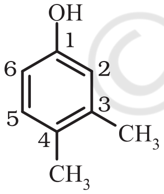
2-क्लोरो-1-मेथिल-4-नाइट्रोबेन्ज़ीन
(न कि 4-मेथिल-5-क्लोरोनाइट्रोबेन्ज़ीन)



2-क्लोरो-4-मेथिलएनीसोल



4-एथिल-2-मेथिलएनीलीन



3, 4-डाइमेथिलफीनॉल

जब बेन्ज़ीन वलय एवं क्रियात्मक समूह ऐल्केन से जुड़े रहते हैं तब बेन्ज़ीन को मूल न मानकर प्रतिस्थापी के रूप में माना जाता है। (प्रतिस्थापी के रूप में बेन्ज़ीन का नाम फेनिल है तथा C_6H_5- को लघु रूप में Ph लिखा जाता है)।

उदाहरण 12.10

निम्नलिखित के संरचनात्मक सूत्र लिखिए–

(क) *o*-एथिलऐनिसोल,

(ख) *p*- नाइट्रोऐनिलीन

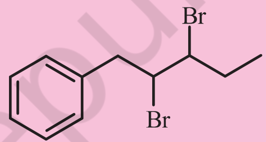
(ग) 2, 3- डाइब्रोमो -1- फेनिलपेन्टेन

(घ) 4-एथिल -1-फ्लुओरो-2-नाइट्रोबेन्ज़ीन

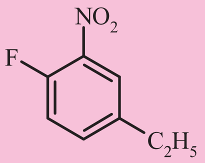
हल

(क)

(ख)



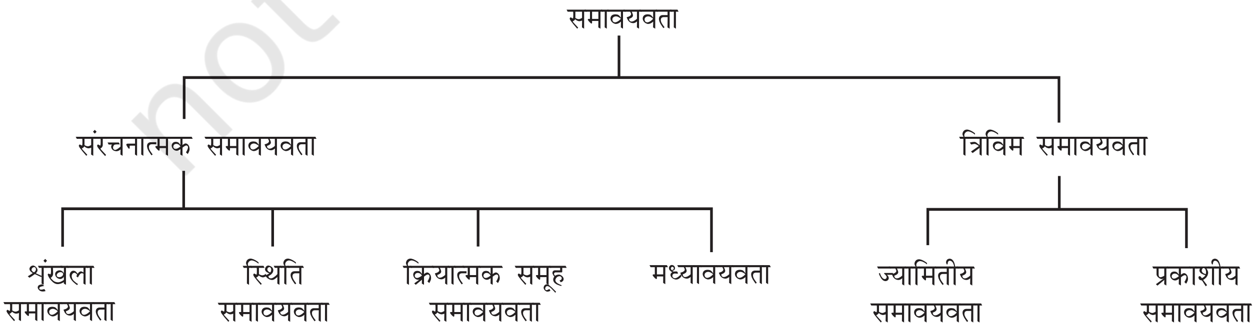
(ग)



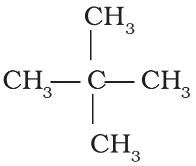
(घ)

12.6 समावयवता

दो या दो से अधिक यौगिक (जिनके अणुसूत्र समान होते हैं, किंतु गुण भिन्न होते हैं) 'समावयव' कहलाते हैं और इस परिघटना को 'समावयवता' (isomerism) कहते हैं। विभिन्न प्रकार की समावयवता को इस तालिका में दर्शाया गया है।



© NCERT not to be republished



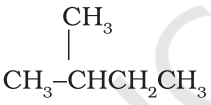
नीओपेन्टेन
(2, 2-डाइमेथिलप्रोपेन)

12.6.1 संरचनात्मक समावयवता

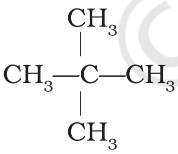
यौगिक, जिनके अणुसूत्र समान होते हैं, किंतु संरचना (अर्थात् परमाणुओं का अणु के अंदर परस्पर आबंधित होने का क्रम) भिन्न होती है, उन्हें संरचनात्मक समावयवों में वर्गीकृत किया जाता है। विभिन्न प्रकार की संरचनात्मक समावयवों का उदाहरणसहित वर्णन यहाँ दिया जा रहा है–

(i) **शृंखला समावयवता :** समान अणुसूत्र एवं भिन्न कार्बन ढाँचे वाले दो या दो से अधिक यौगिक शृंखला समावयव बनाते हैं। इस परिघटना को 'शृंखला समावयवता' कहते हैं। उदाहरणार्थ– C_5H_{12} के निम्नलिखित तीन शृंखला समावयव हैं–

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
पेन्टेन



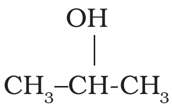
आइसोपेन्टेन
(2-मेथिलब्यूटेन)



नीओपेन्टेन
(2,2 डाईमेथिलप्रोपेन)

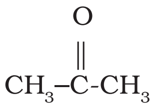
(ii) **स्थिति-समावयवता :** यदि समावयवों में भिन्नता प्रतिस्थापी परमाणु या समूह की स्थिति-भिन्नता के कारण होती है, तो उन्हें 'स्थिति-समावयव' तथा इस परिघटना को 'स्थिति-समावयवता' (Position Isomerism) कहते हैं। उदाहरणार्थ–C_3H_8O अणुसूत्र से निम्नलिखित दो 'स्थिति-समावयव' ऐल्कोहॉल संभव हैं–

$CH_3CH_2CH_2OH$
प्रोपेन -1- ऑल

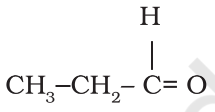


प्रोपेन -2- ऑल

(iii) **क्रियात्मक समूह समावयवता :** यदि दो या दो से अधिक यौगिकों के अणुसुत्र समान हों, परंतु क्रियात्मक समूह भिन्न-भिन्न हों, तो ऐसे समावयवियों को 'क्रियात्मक समूह समावयव' कहते हैं और यह परिघटना 'क्रियात्मक समूह समावयवता' (Functional group isomerism) कहलाती है। उदाहरण के लिए– C_3H_6O अणुसूत्र निम्नलिखित ऐल्डिहाइड तथा कीटोन प्रदर्शित करता है–



प्रोपेनोन



प्रोपेनैल

(iv) **मध्यावयवता :** क्रियात्मक समूह से लगी भिन्न ऐल्किल शृंखलाओं के कारण यह समावयवता उत्पन्न होती है। उदाहरणार्थ– $C_4H_{10}O$ मध्यावयवी मेथॉक्सीप्रोपेन (CH_3–O–C_3H_7) और एथॉक्सीएथेन (C_2H_5–O–C_2H_5) प्रदर्शित करता है।

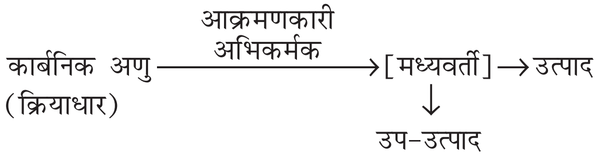
12.6.2 त्रिविम समावयवता

त्रिविम समावयव वे यौगिक हैं, जिनमें संरचना एवं परमाणुओं के आबंधन का क्रम तो समान रहता है, परंतु उनके अणुओं में परमाणुओं अथवा समूहों की त्रिविम स्थितियाँ भिन्न रहती हैं। यह विशिष्ट प्रकार की समावयवता 'त्रिविम समावयवता' (Stereoisomerism) कहलाती है। इसे **ज्यामितीय** एवं **प्रकाशीय समावयवता** में वर्गीकृत किया जाता है।

12.7 कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि में मूलभूत संकल्पनाएँ

किसी कार्बनिक अभिक्रिया में कार्बनिक अणु (जो 'क्रियाधारक' भी कहलाता है) किसी उचित अभिकर्मक से अभिक्रिया करके पहले एक या अधिक मध्यवर्ती और अंत में एक या अधिक उत्पाद देता है।

एक सामान्य अभिक्रिया को इस रूप में प्रदर्शित किया जाता है–



नए आबंध में कार्बन की आपूर्ति करनेवाला 'अभिक्रियक क्रियाधार' (substrate) और दूसरा 'अभिक्रियक अभिकर्मक' (reagent) कहलाता है। यदि दोनों अभिक्रियक (अभिकारक)

नए आबंध में कार्बन की आपूर्ति करते हैं, तो यह चयन किसी भी तरीके से किया जा सकता है। इस स्थिति में मुख्य अणु 'क्रियाधार' कहलाता है।

ऐसी अभिक्रिया में दो कार्बन परमाणुओं अथवा एक कार्बन और एक अन्य परमाणु के बीच सहसंयोजक आबंध टूटकर एक नया आबंध बनता है। **किसी अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉनों का संचलन, आबंध-विदलन और आबंध-निर्माण के समय की ऊर्जिकी तथा उत्पाद बनने के समय की विस्तृत जानकारी और क्रमबद्ध अध्ययन उस अभिक्रिया की क्रियाविधि (Mechanism) कहलाती है।** क्रियाविधि की सहायता से यौगिकों की क्रियाशीलता को समझने में तथा नवीन कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण की रूपरेखा तैयार करने में सहायता मिलती है।

निम्नलिखित भागों में इन अभिक्रियाओं से संबंधित अवधारणाओं की व्याख्या की गई है।

12.7.1 सहसंयोजक आबंध का विदलन

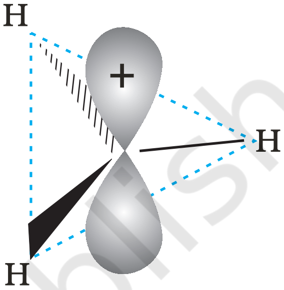
सहसंयोजक आबंध का विदलन (cleavage) दो प्रकार से संभव है– (i) विषम अपघटनी विदलन तथा (ii) समापघटनी विदलन।

विषमअपघटनी विदलन में विदलित होने वाले आबंध के दोनों इलेक्ट्रॉन उनमें से किसी एक परमाणु पर चले जाते हैं, जो अभिकारक से आबंधित थे।

विषमअपघटन के पश्चात् एक परमाणु पर षष्टक तथा धनावेश होता है और दूसरे का पूर्ण अष्टक एवं कम से कम एक एकाकी युग्म तथा ऋणावेश होता है। अत: ब्रोमोमेथेन के विषम अपघटनी-विदलन से $^+CH_3$ तथा Br^- प्राप्त होता है।

$$H_3C-Br \longrightarrow H_3\overset{+}{C} + Br^-$$

धनावेशित स्पीशीज़, जिसमें कार्बन पर षष्टक होता है, 'कार्बधनायन' कहलाती है (इसे पहले 'कार्बोनियम आयन' कहा जाता था)। $^+CH_3$ आयन को 'मेथिल धनायन' अथवा 'मेथिल कार्बोनियम आयन' कहते हैं। धनावेशित कार्बन के साथ बंधित कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर कार्बधनायनों को प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक में वर्गीकृत किया जा सकता है। कार्बधनायनों के कुछ उदाहरण हैं– $CH_3\overset{+}{C}H_2$ (एथिल धनायन–एक प्राथमिक कार्बधनायन), $(CH_3)_2\overset{+}{C}H$ आइसोप्रोपिल धनायन (एक द्वितीयक कार्बधनायन) एवं $(CH_3)_3\overset{+}{C}$ (ब्यूटिल धनायन–एक तृतीयक कार्बधनायन)। कार्बधनायन अत्यधिक अस्थायी तथा क्रियाशील स्पीशीज़ हैं। धनावेशित कार्बन के साथ आबंधित ऐल्किल समूह कार्बधनायन के स्थायित्व में प्रेरणिक प्रभाव और अतिसंयुग्मन द्वारा वृद्धि करते हैं, जिसके विषय में आप भाग 12.7.5 और 12.7.9 में अध्ययन करेंगे। कार्बधनायन के स्थायित्व का क्रम इस प्रकार है– $\overset{+}{C}H_3 < CH_3\overset{+}{C}H_2 < (CH_3)_2\overset{+}{C}H < (CH_3)_3\overset{+}{C}$ इन कार्बधनायनों की आकृति त्रिफलकीय समतल होती है, जिसमें धनावेशित कार्बन की संकरण-अवस्था sp^2 होती है। अत: $\overset{+}{C}H_3$ में कार्बन के तीन (sp^2) संकरित कक्षक हाइड्रोजन के 1s कक्षकों के साथ अतिव्यापित होकर $C(sp^2)$ –H (1s) सिग्मा आबंध बनाते हैं। असंकरित कार्बन कक्षक इस तल के लंबवत रहता है। इसमें कोई इलेक्ट्रॉन नहीं होता (चित्र 12.3(क))।

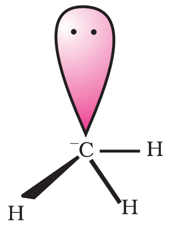


चित्र 12.3 (क) मेथिल कार्बधनायन की आकृति

विषम अपघटनी विदलन से ऐसी स्पीशीज़ निर्मित हो सकती है, जिसमें कार्बन को सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म प्राप्त होता है। उदाहरणार्थ–जब कार्बन से आबंधित Z समूह बिना इलेक्ट्रॉन युग्म लिये पृथक् होता है, तब मेथिल ऋणायन $[H_3C^{-}:]$ बनता है।

$$CH_3-Z \longrightarrow H_3\ddot{C}^- + \overset{+}{Z}$$

ऐसी स्पीशीज़, जिसमें कार्बन पर ऋणावेश होता है, कार्बऋणायन (Carbanion) कहलाती है। कार्बन सामान्यत: sp^3 संकरित होता है तथा इसकी आकृति विकृत चतुष्फलकीय होती है (चित्र 12.3(ख)) कार्बऋणायन भी अस्थायी और क्रियाशील स्पीशीज़ होती हैं। ऐसी कार्बनिक अभिक्रियाएँ, जिनमें विषमांश विदलन होता है, आयनी अथवा विषम ध्रुवीय अथवा ध्रुवीय अभिक्रियाएँ कहलाती हैं।



चित्र 12.3 (ख) मेथिल कार्बऋणायन (carbanion) की आकृति

© NCERT not to be republished

समापघटनी विदलन में सहभाजित युग्म का एक-एक इलेक्ट्रॉन उन दोनों परमाणुओं पर चला जाता है, जो अभिकारक में आबंधित होते हैं। अतः समापघटनी विदलन में इलेक्ट्रॉन युग्म के स्थान पर एक ही इलेक्ट्रॉन का संचलन होता है। एक इलेक्ट्रॉन के संचलन को अर्ध-शीर्ष तीर (फिशहुक, fish hook) द्वारा दर्शाते हैं। इस विदलन के फलस्वरूप उदासीन स्पीशीज़ (परमाणु अथवा समूह) बनती हैं, जिन्हें 'मुक्त मूलक' (free radicals) कहते हैं। कार्बधनायन एवं कार्बऋणायन की भाँति मुक्त मूलक भी अतिक्रियाशील होते हैं। कुछ समापघटनी विदलन नीचे दिखाए गए हैं–

$$R-X \xrightarrow{\text{ताप एवं प्रकाश}} \dot{R} + \dot{X}$$

ऐल्किल मुक्त मूलकों को प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक में वर्गीकृत किया जा सकता है। ऐल्किल मुक्त मूलक प्राथमिक से तृतीयक की ओर बढ़ने पर ऐल्किल मूलक का स्थायित्व बढ़ता है।

$$\dot{C}H_3 < \dot{C}H_2CH_3 < \dot{C}H(CH_3)_2 < \dot{C}(CH_3)_3$$

मेथिल मुक्त मूलक, एथिल मुक्त मूलक, आइसोप्रोपिल मुक्त मूलक, तृतीय क-ब्यूटिल मुक्त मूलक

समांश विदलन द्वारा होने वाली कार्बनिक अभिक्रियाएँ मुक्त मूलक या समध्रुवीय या अध्रुवीय अभिक्रियाएँ कहलाती हैं।

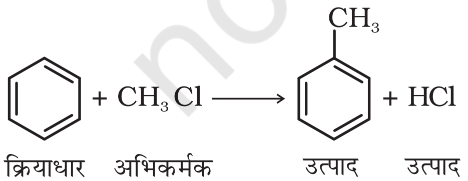
12.7.2 क्रियाधार एवं अभिकर्मक

सामान्यतः कार्बनिक यौगिकों की अभिक्रियाओं में आयन नहीं बनते। अणु स्वयं अभिक्रिया में भाग लेते हैं। यह सुविधाजनक होता है कि एक अभिकर्मक को क्रियाधार और दूसरे को अभिकर्मक नाम दिया जाए। सामान्यतः वह अणु जिसका कार्बन नया आबंध बनाता है क्रियाधार कहलाता है और दूसरे अणु को अभिकर्मक कहते हैं। जब कार्बन-कार्बन आबंध बनता है तो क्रियाधार एवं अभिकर्मक का चयन विवेकानुसार किया जाता है और यह अवलोकित किए जा रहे अणु पर निर्भर करता है।

उदाहरण

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br - CH_2Br$$

क्रियाधार अभिकर्मक उत्पाद



क्रियाधार अभिकर्मक उत्पाद उत्पाद

अभिकर्मक क्रियाधार के क्रियाशील बिन्दु पर आक्रमण करते हैं। क्रियाशील स्थान अणु का इलेक्ट्रॉन के अभाव वाला क्षेत्र (एक धनात्मक क्रियाशील स्थल) हो सकता है। उदाहरणार्थ अणु में उपस्थित अपूर्ण इलेक्ट्रॉन कोश या किसी द्विध्रुव का धानात्मक सिरा। यदि आक्रमणकारी स्पीशीज़ इलेक्ट्रॉन धनी होती है तो इन क्षेत्रों पर आक्रमण करती है। यदि आक्रमणकारी स्पीशीज़ में इलेक्ट्रॉनों का अभाव हो तो वह क्रियाधार अणु के उस भाग पर आक्रमण करती है जो इलेक्ट्रॉनों की आपूर्ति कर सकता हो। उदाहरण है द्विबंध के π इलेक्ट्रॉन।

नाभिकरागी और इलेक्ट्रॉनरागी

इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान करने वाला अभिकर्मक 'नाभिकस्नेही' या या नाभिकरागी (Nucleophile, Nu:) (अर्थात् नाभिक खोजने वाला) कहलाता है, तथा अभिक्रिया 'नाभिकरागी अभिक्रिया' कहलाती है। इलेक्ट्रॉन युग्म लेने वाले अभिकर्मक को इलेक्ट्रॉनस्नेही (Electrophile, E^+), अर्थात् 'इलेक्ट्रॉन चाहने वाला' या इलेक्ट्रानरागी कहते हैं और अभिक्रिया 'इलेक्ट्रानरागी अभिक्रिया' कहलाती है।

ध्रुवीय कार्बनिक अभिक्रियाओं में क्रियाधार के इलेक्ट्रॉनरागी केंद्र पर नाभिकरागी आक्रमण करता है। इसी प्रकार क्रियाधारकों के इलेक्ट्रॉनधनी (नाभिक रागी केंद्र) पर इलेक्ट्रॉनरागी आक्रमण करता है। अतः आबंधन अन्योन्य क्रिया के फलस्वरूप इलेक्ट्रॉनरागी क्रियाधार से इलेक्ट्रॉन युग्म प्राप्त करता है। नाभिकरागी से इलेक्ट्रॉनरागी की ओर इलेक्ट्रॉनों का संचलन वक्र तीर द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। हाइड्रॉक्साइड (OH^-), सायनाइड आयन (^-NC) तथा कार्बऋणायन (R_3C^-:) इलेक्ट्रॉन रागी के कुछ उदाहरण हैं। उदासीन अणु (जैसे– $H_2\ddot{O}:, R_3\ddot{N}:, R_2\ddot{O}:$ आदि) भी एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण नाभिकरागी की भाँति कार्य करते हैं। इलेक्ट्रॉनरागी के उदाहरणों में कार्बधनायन ($\overset{+}{C}H_3$) और कार्बोनिल समूह (> C = O) अथवा ऐल्किल हैलाइड (R_3 C–X, X = हैलोजेन परमाणु) वाले उदासीन अणु सम्मिलित हैं। कार्बधनायन का कार्बन केवल षष्टक होने के कारण इलेक्ट्रॉन-न्यून होता है तथा नाभिकरागी से इलेक्ट्रॉन-युग्म ग्रहण कर सकता है। ऐल्किल हैलाइड का कार्बन आबंध ध्रुवता के कारण इलेक्ट्रॉनरागी-केंद्र बन जाता है, जिसपर नाभिकरागी आक्रमण कर सकता है।

उदाहरण 12.11

निम्नलिखित अणुओं में सहसंयोजी आबंध के विषम अपघटनी विदलन से सक्रिय मध्यवर्ती का निर्माण वक्र तीर की सहायता से प्रदर्शित कीजिए।

© NCERT not to be republished

(क) $CH_3 - SCH_3$,

(ख) $CH_3 - CN$,

(ग) $CH_3 - Cu$

हल

(क) $CH_3 - SCH_3 \longrightarrow \overset{+}{C}H_3 + \overset{-}{S}CH_3$

(ख) $CH_3 - CN \longrightarrow \overset{+}{C}H_3 + \overset{-}{C}N$

(ग) $CH_3 - Cu \longrightarrow \overset{-}{C}H_3 + \overset{+}{C}u$

उदाहरण 12.12

कारण स्पष्ट करते हुए निम्नलिखित को नाभिकरागी तथा इलेक्ट्रॉनरागी में वर्गीकृत कीजिए–

$HS^-, BF_3, C_2H_5O^-, (CH_3)_3N:,$

$\overset{+}{Cl}, CH_3\overset{+}{C}=O, H_2N^-:, \overset{+}{N}O_2$

हल

नाभिकरागी : $HS^-, C_2H_5O^-, (CH_3)_3N:, H_2N^-$;

इन स्पीशीज़ पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म हैं, जो इलेक्ट्रॉनस्नेही द्वारा प्रदान किए जा सकते हैं।

इलेक्ट्रॉनरागी : $BF_3, Cl^+, CH_3\overset{+}{C}=O, \overset{+}{N}O_2$: इनपर इलेक्ट्रॉनों का केवल षष्टक है, जिसके कारण ये नाभिकरागी से इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर सकते हैं।

उदाहरण 12.13

निम्नलिखित में इलेक्ट्रॉनरागी केंद्र इंगित कीजिए।

$CH_3CH = O$, CH_3CN एवं CH_3I

हल

तारांकित कार्बन इलेक्ट्रॉनरागी केंद्र हैं, क्योंकि आबंध ध्रुवता के कारण इनपर आंशिक धनावेश उत्पन्न हो जाता है।

$CH_3\overset{*}{C}H=O, H_3C\overset{*}{C}\equiv N$ एवं $H_3\overset{*}{C}-I$

12.7.3 कार्बनिक अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन संचलन

कार्बनिक अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनों का संचलन (Movement) मुड़े हुए तीरों (Curved Anows) द्वारा दर्शाया जा सकता है। अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉनों के पुनर्वितरण के कारण होने वाले आबंधन परिवर्तनों को यह दर्शाता है। इलेक्ट्रॉन युग्म की स्थिति में परिवर्तन को दिखाने के लिए तीर उस इलेक्ट्रॉनयुग्म से आरंभ होता है, जो अभिक्रिया में उस स्थिति से संचलन कर रहा है। जहाँ यह युग्म संचलित हो जाता है, वहाँ तीर का अंत होता है।

इलेक्ट्रॉनयुग्म के विस्थापन इस प्रकार होते हैं–

(i) $=Y- \longleftrightarrow -Y=$ π आबंध से निकटवर्ती आबंध स्थिति पर

(ii) $=Y- \longleftrightarrow -\ddot{Y}-$ π आबंध से निकटवर्ती परमाणु पर

(iii) $-\ddot{Y}- \longleftrightarrow -Y=$ परमाणु से निकटवर्ती आबंध स्थिति पर

एक इलेक्ट्रॉन के संचलन को अर्ध-शीर्ष तीर (Single Barbed Half Headed) 'फिश हुक' द्वारा दर्शाया जाता है। उदाहरणार्थ–हाइड्रॉक्साइड से एथेनॉल प्राप्त होने में और क्लोरो-मेथैन के विघटन में मुड़े तीरों का उपयोग करके इलेक्ट्रॉन के संचलन को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

$$H\ddot{O}:^- + CH_3-\ddot{B}r: \longrightarrow CH_3OH + :\ddot{B}r:^-$$

$$CH_3-Cl \longrightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}l$$

12.7.4 सहसंयोजी आबंधों में इलेक्ट्रॉन विस्थापन के प्रभाव

कार्बनिक अणु में इलेक्ट्रॉन का विस्थापन या तो परमाणु से प्रभावित तलस्थ अवस्था अथवा प्रतिस्थापी समूह अथवा उपयुक्त आक्रमणकारी अभिकर्मक की उपस्थिति में हो सकता है। किसी अणु में किसी परमाणु अथवा प्रतिस्थापी समूह के प्रभाव से इलेक्ट्रॉन का स्थानांतरण आबंध में स्थायी ध्रुवणता उत्पन्न करता है। प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect) एवं अनुनाद प्रभाव (Resonance effect) इस प्रकार के इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण के उदाहरण हैं। अभिकर्मक की उपस्थिति में किसी अणु में उत्पन्न अस्थायी इलेक्ट्रॉन-प्रभाव को हम ध्रुवणता-प्रभाव भी कहते हैं। इस प्रकार के इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण को 'इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव' कहते हैं। हम निम्नलिखित खंडों में इन इलेक्ट्रॉन स्थानांतरणों का अध्ययन करेंगे।

© NCERT not to be republished

12.7.5 प्रेरणिक प्रभाव

भिन्न विद्युत्-ऋणात्मकता के दो परमाणुओं के मध्य निर्मित सहसंयोजक आबंध में इलेक्ट्रॉन असमान रूप से सहभाजित होते हैं। इलेक्ट्रॉन घनत्व उच्च विद्युत् ऋणात्मकता के परमाणु की ओर अधिक होता है। इस कारण सहसंयोजक आबंध ध्रुवीय हो जाता है। आबंध ध्रुवता के कारण कार्बनिक अणुओं में विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव उत्पन्न होते हैं। उदाहरणार्थ–क्लोरोएथेन (CH_3CH_2Cl) में C–Cl बंध ध्रुवीय है। इसकी ध्रुवता के कारण कार्बन क्रमांक–1 पर आंशिक धनावेश (δ^+) तथा क्लोरीन पर आंशिक ऋणावेश (δ^-) उत्पन्न हो जाता है। आंशिक आवेशों को दर्शाने के लिए δ (डेल्टा) चिह्न प्रयुक्त करते हैं। आबंध में इलेक्ट्रॉन-विस्थापन दर्शाने के लिए तीर (→) का उपयोग किया जाता है, जो δ^+ से δ^- की ओर आमुख होता है।

$$\overset{\delta\delta^+}{\underset{2}{CH_3}} \longrightarrow \overset{\delta^+}{\underset{1}{CH_2}} \longrightarrow \overset{\delta^-}{Cl}$$

कार्बन–1 अपने आंशिक धनावेश के कारण पास के C–C आबंध के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करने लगता है। फलस्वरूप कार्बन–2 पर भी कुछ धनावेश ($\delta\delta^+$) उत्पन्न हो जाता है। C–1 पर स्थित धनावेश की तुलना में $\delta\delta^+$ अपेक्षाकृत कम धनावेश दर्शाता है। दूसरे शब्दों में, C–Cl की ध्रुवता के कारण पास के आबंध में ध्रुवता उत्पन्न हो जाती है। समीप के σ आबंध के कारण अगले σ– आबंध के ध्रुवीय होने की प्रक्रिया **प्रेरणिक प्रभाव** (Inductive Effect) कहलाती है। यह प्रभाव आगे के आबंधों तक भी जाता है, लेकिन आबंधों की संख्या बढ़ने के साथ-साथ यह प्रभाव कम होता जाता है और तीन आबंधों के बाद लगभग लुप्त हो जाता है। प्रेरणिक प्रभाव का संबंध प्रतिस्थापी से बंधित कार्बन परमाणु को इलेक्ट्रॉन प्रदान करने अथवा अपनी ओर आकर्षित कर लेने की योग्यता से है। इस योग्यता के आधार पर प्रतिस्थापियों को हाइड्रोजन के सापेक्ष इलेक्ट्रॉन-आकर्षी (Electron-withdrawing) या इलेक्ट्रॉनदाता समूह के रूप में वर्गीकृत किया जाता है। हैलोजेन तथा कुछ अन्य समूह, जैसे–नाइट्रो ($–NO_2$), सायनो (–CN), कार्बोक्सी (–COOH), एस्टर (–COOR) ऐरिलॉक्सी (–OAr) इलेक्ट्रॉन-आकर्षी समूह हैं, जबकि ऐल्किल समूह, जैसे– मेथिल (CH_3), एथिल ($–CH_2–CH_3$) आदि इलेक्ट्रॉनदाता-समूह हैं।

उदाहरण 12.14

इन युग्मों में कौन-सा आबंध अधिक ध्रुवीय है?

(क) $H_3C–H$, $H_3C–Br$

(ख) $H_3C–NH_2$, $H_3C–OH$

(ग) $H_3C–OH$, $H_3C–SH$

हल

(क) $H_3C–Br$, क्योंकि H की अपेक्षा Br अधिक विद्युत्ऋणी है।

(ख) C–O,

(ग) C–O

उदाहरण 12.15

$CH_3–CH_2–CH_2–Br$ के किस आबंध में ध्रुवता न्यूनतम होगी?

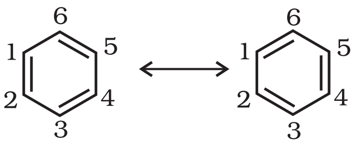
हल

जैसे-जैसे दूरी बढ़ती है, वैसे-वैसे प्रेरणिक प्रभाव की तीव्रता कम होती जाती है। इसलिए कार्बन 3 एवं हैलोजेन आबंध के मध्य ध्रुवता सबसे कम होगी।

12.7.6 अनुनाद-संरचना

ऐसे अनेक कार्बनिक यौगिक हैं, जिनका व्यवहार केवल एक लूइस संरचना के द्वारा नहीं समझाया जा सकता है। इसका एक उदाहरण बेंज़ीन है। एकांतर C–C तथा C=C आबंधयुक्त बेंज़ीन की चक्रीय संरचना इसके विशिष्ट गुणों की व्याख्या करने के लिए पर्याप्त नहीं है।

उपर्युक्त निरूपण के अनुसार, बेंज़ीन में एकल C–C तथा C=C द्विआबंधों के कारण दो भिन्न आबंध लंबाइयाँ होनी चाहिए, लेकिन प्रयोगात्मक निर्धारण से यह पता चला कि बेंज़ीन में समान C – C समान आबंध लंबाई 139pm है, जो एकल C–C आबंध (154pm) और द्विआबंध (C = C) का मध्यवर्ती मान है। अतः बेंज़ीन की संरचना उपर्युक्त संरचना द्वारा प्रदर्शित नहीं की जा सकती। बेंज़ीन को निम्नलिखित I तथा II समान ऊर्जा-संरचनाओं द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

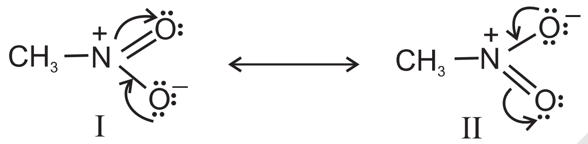


I II

© NCERT not to be republished

अत: अनुनाद सिद्धांत (एकक 4) के अनुसार बेंज़ीन की वास्तविक संरचना को उपरोक्त दोनों में से किसी एक संरचना द्वारा हम पूर्ण रूप से प्रदर्शित नहीं कर सकते। वास्तविक तौर पर यह दो संरचनाओं (I तथा II) की संकर (Hybrid) होती है, जिन्हें 'अनुनाद-संरचनाएँ' (Resonance Structures) कहते हैं। **अनुनाद-संरचनाएँ (केनोनिकल संरचना या योगदान करनेवाली संरचना) काल्पनिक हैं। ये वास्तविक संरचना का प्रतिनिधित्व अकेले नहीं कर सकती हैं। ये अपने स्थायित्व-अनुपात के आधार पर वास्तविक संरचना में योगदान करती हैं।**

अनुनाद का एक अन्य उदाहरण नाइट्रोमेथैन में मिलता है, जिसे दो लूइस संरचनाओं (I व II) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इन संरचनाओं में दो प्रकार के N–O आबंध हैं।



परंतु यह ज्ञात है कि दोनों N–O आबंधों की लंबाइयाँ समान हैं, (जो N–O एकल आबंध तथा N=O द्विआबंध की मध्यवर्ती हैं)। अत: नाइट्रोमेथैन की वास्तविक संरचना दो केनोनिकल रूपों I व II की अनुनाद संकर हैं।

वास्तविक अणु (अनुनाद संकर) की ऊर्जा किसी भी केनोनिकल संरचना से कम होती है। वास्तविक संरचना तथा न्यूनतम ऊर्जावाली अनुनाद-संरचना की ऊर्जा के अंतर को 'अनुनाद-स्थायीकरण ऊर्जा' (Resonance Stabilisation Energy) या 'अनुनाद ऊर्जा' कहते हैं। अनुनादी संरचनाएँ जितनी अधिक होंगी, उतनी ही अधिक अनुनाद ऊर्जा होगी। समतुल्य ऊर्जा वाली संरचनाओं के लिए अनुनाद विशेष रूप से महत्त्वपूर्ण हैं।

अनुनाद-संरचनाओं को लिखते समय निम्नलिखित नियमों का पालन किया जाता है-

(i) अनुनाद-संरचनाओं में नाभिक की स्थिति समान रहती है।

(ii) अनुनाद संरचनाओं में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान रहती है।

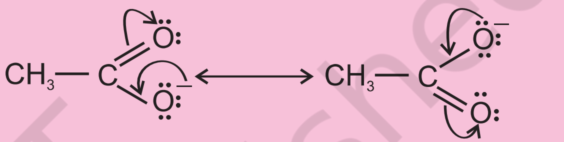
अनुनाद-संरचनाओं में वह संरचना अधिक स्थायी होती हैं, जिसमें अधिक सहसंयोजी आबंध होते हैं। इसमें सारे परमाणु इलेक्ट्रानों के अष्टक (हाइड्रॉजन परमाणु को छोड़कर, जिसमें दो इलेक्ट्रॉन होते हैं)। विपरीत आवेश का पृथक्करण कम होता है। यदि ऋणात्मक आवेश है, तो अधिक विद्युत्ऋणी तत्त्व पर होता है। धनात्मक आवेश यदि है, तो वह अधिक विद्युत्धनी तत्त्व पर होता है तथा अधिक आवेश प्रसार होता है।

उदाहरण 12.16

CH_3COO^- की अनुनाद-संरचनाएँ लिखें और वक्र तीरों द्वारा इलेक्ट्रॉन का संचलन दर्शाएँ।

हल

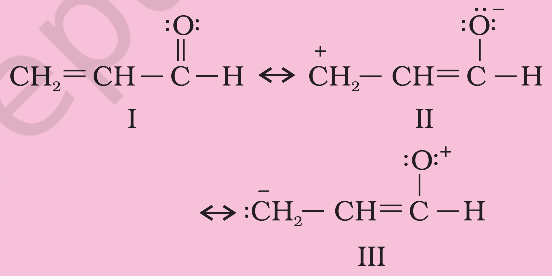
सर्वप्रथम संरचना लिखकर उपयुक्त परमाणुओं पर असहभाजित इलेक्ट्रॉन तथा इलेक्ट्रॉन का संचलन तीर द्वारा दर्शाइए।



उदाहरण 12.17

$CH_2 = CH - CHO$ की अनुनाद-संरचनाएँ लिखें तथा विभिन्न अनुनाद-संरचनाओं के आपेक्षिक स्थायित्व को दर्शाएँ।

हल



स्थायित्व : I > II > III

I : सर्वाधिक स्थायी है, क्योंकि प्रत्येक कार्बन तथा ऑक्सीजन का अष्टक पूर्ण है तथा कार्बन और ऑक्सीजन पर विपरीत आवेशों का पृथक्करण नहीं है।

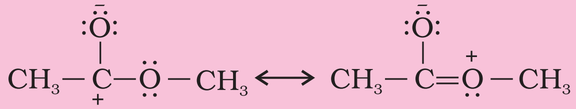
II : ऋणावेश अधिक ऋणविद्युती परमाणु पर तथा धनावेश अधिक धनविद्युती परमाणु पर है।

III : न्यूनतम स्थायी है, क्योंकि धनावेश अधिक ऋणविद्युती परमाणु पर उपस्थित है, जबकि अधिक धनविद्युती कार्बन पर ऋणावेश उपस्थित है।

उदाहरण 12.18

निम्नलिखित संरचनाएँ (I तथा II) $CH_3\ COOCH_3$ की वास्तविक संरचना में कोई विशेष योगदान क्यों नहीं करती हैं?

© NCERT not to be republished



I II

हल

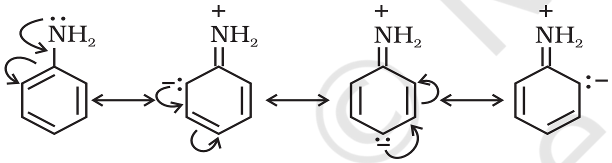
दोनों संरचनाओं का विशेष योगदान नहीं होगा, क्योंकि इनमें विपरीत आवेशों का पृथक्करण है। इसके अतिरिक्त संरचना I में कार्बन का अष्टक पूर्ण नहीं है।

12.7.7 अनुनाद-प्रभाव

दो π-आबंधों की अन्योन्य क्रिया अथवा π-बंध एवं समीप के परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के बीच अन्योन्य क्रिया के कारण अणु में उत्पन्न ध्रुवता को 'अनुनाद-प्रभाव' (Resonance Effect) कहा जाता है। यह प्रभाव शृंखला में संचारित होता है। दो प्रकार के अनुनाद अथवा मेसोमेरिक प्रभाव होते हैं, जिन्हें 'R प्रभाव' अथवा 'M प्रभाव' कहा जाता है।

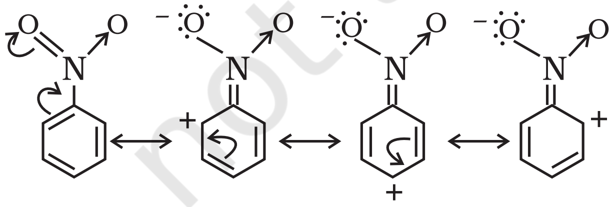
(i) धनात्मक अनुनाद-प्रभाव (+R प्रभाव)

इस प्रभाव में इलेक्ट्रॉन विस्थापन संयुग्मित अणु में बंधित परमाणु यह प्रतिस्थापी समूह से दूर होता है। इस इलेक्ट्रॉन-विस्थापन के कारण अणु में कुछ स्थितियाँ उच्च इलेक्ट्रॉन घनत्व की हो जाती हैं। ऐनिलीन में इस प्रभाव को इस प्रकार दर्शाया जाता है–



(ii) ऋणात्मक अनुनाद-प्रभाव (–R प्रभाव)

यह प्रभाव तब प्रदर्शित होता है, जब इलेक्टॉन का विस्थापन संयुग्मित अणु में बंधित परमाणु अथवा प्रतिस्थापी समूह की ओर होता है। उदाहरणार्थ–नाइट्रोबेंज़ीन में इस इलेक्ट्रॉन- विस्थापन को इस प्रकार दर्शाया जाता है–



+R अथवा –R इलेक्ट्रॉन विस्थापन प्रभाव दर्शानेवाले परमाणु अथवा प्रतिस्थापी-समूह निम्नलिखित हैं–

+R :– हैलोजेन, OH, OR, OCOR, NH_2, NHR, NR_2, NHCOR

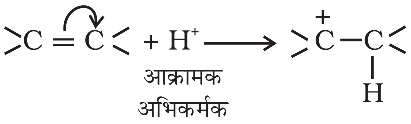
–R :– COOH, –CHO, >C = O, –CN, $–NO_2$

किसी विवृत शृंखला अथवा चक्रीय निकाय में एकांतरी एकल और द्विआबंधों की उपस्थिति को 'संयुग्मित निकाय' कहते हैं। ये बहुधा असामान्य व्यवहार दर्शाते हैं। 1, 3–ब्यूटाडाइईन, ऐनिलीन, नाइट्रोबेंज़ीन इत्यादि इसके उदाहरण हैं। ऐसे निकायों में π- इलेक्ट्रॉन विस्थापित (Delocalised) हो जाते हैं तथा ध्रुवता उत्पन्न होती है।

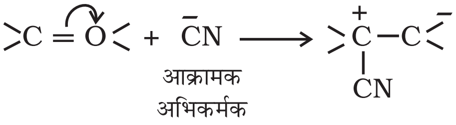
12.7.8 इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव (E प्रभाव)

यह एक अस्थायी प्रभाव है। केवल आक्रमणकारी अभिकारकों की उपस्थिति में यह प्रभाव बहुआबंध (द्विआबंध अथवा त्रिआबंध) वाले कार्बनिक यौगिकों में प्रदर्शित होता है। इस प्रभाव में आक्रमण करनेवाले अभिकारक की माँग के कारण बहु-आबंध से बंधित परमाणुओं में एक सहभाजित π इलेक्ट्रॉन युग्म का पूर्ण विस्थापन होता है। अभिक्रिया की परिधि से आक्रमणकारी अभिकारक को हटाते ही यह प्रभाव शून्य हो जाता है। इसे E द्वारा दर्शाया जाता है, जबकि इलेक्ट्रॉन के संचलन को वक्र तीर (↷) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। स्पष्टत: दो प्रकार के इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव होते हैं–

(i) धनात्मक इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव (+E प्रभाव): इस प्रभाव में बहुआबंध के π-इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण उस परमाणु पर होता है, जिससे आक्रमणकारी अभिकर्मक बंधित होता है। उदाहरणार्थ–



(ii) ऋणात्मक इलेक्ट्रोमेरी-प्रभाव (–E प्रभाव): इस प्रभाव में बहु-आबंध के π-इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण उस परमाणु पर होता है, जिससे आक्रमणकारी अभिकर्मक बंधित नहीं होता है। इसका उदाहरण यह है–



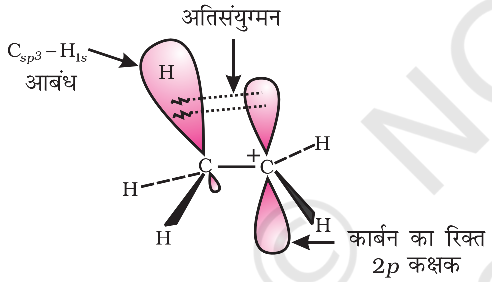
© NCERT not to be republished

जब प्रेरणिक तथा इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव एक-दूसरे की विपरीत दिशाओं में कार्य करते हैं, तब इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव प्रबल होता है।

12.7.9 अतिसंयुग्मन

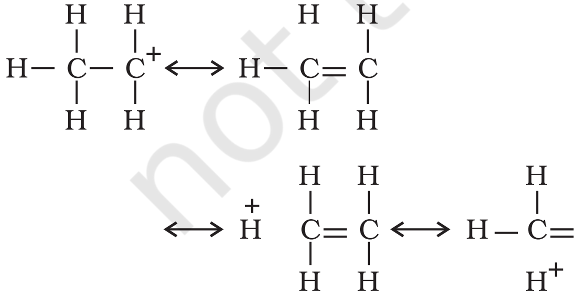
अतिसंयुग्मन एक सामान्य स्थायीकरण अन्योन्य क्रिया है। इसमें किसी असंतृप्त निकाय के परमाणु से सीधे वांछित ऐल्किल समूह के C–H आबंध अथवा असहभाजित p कक्षक वाले परमाणु के σ इलेक्ट्रॉनों का विस्थानीकरण हो जाता है। ऐल्किल समूह के C–H, आबंध के σ इलेक्ट्रॉन निकटवर्ती असंतृप्त निकाय अथवा असहभाजित p कक्षक के साथ आंशिक संयुग्मन (Partial Conjugation) दर्शाते हैं। अतिसंयुग्मन एक स्थायी प्रभाव है।

अतिसंयुग्मन को समझने के लिए हम $CH_3\overset{+}{C}H_2$ (एथिल धनायन) का उदाहरण लेते हैं, जिसमें धनावेशित कार्बन पर एक रिक्त π कक्षक है। मेथिल समूह का एक C–H आबंध रिक्त π कक्षक के तल के संरेखण में हो जाता है, जिसके कारण C–H आबंध के इलेक्ट्रॉन रिक्त π कक्षक में विस्थानीकृत हो जाते हैं, जैसा चित्र 12.4 (क) में दर्शाया गया है।



चित्र 12.4 (क) एथिल धनायन में अतिसंयुग्मन दर्शाता कक्षक आरेख

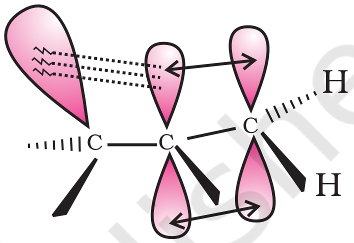
इस प्रकार के अतिव्यापन से कार्बधनायन का स्थायित्व बढ़ जाता है, क्योंकि निकटवर्ती σ आबंध धनावेश के विस्थानीकरण में सहायता करता है।



सामान्यतया धनावेशित कार्बन से संयुक्त ऐल्किल समूहों की संख्या बढ़ने पर अतिसंयुग्मन अन्योन्य क्रिया अधिक होती है, जिसके कारण कार्बधनायन का स्थायित्व बढ़ता है। विभिन्न कार्बधनायन के स्थायित्व का क्रम इस प्रकार है–

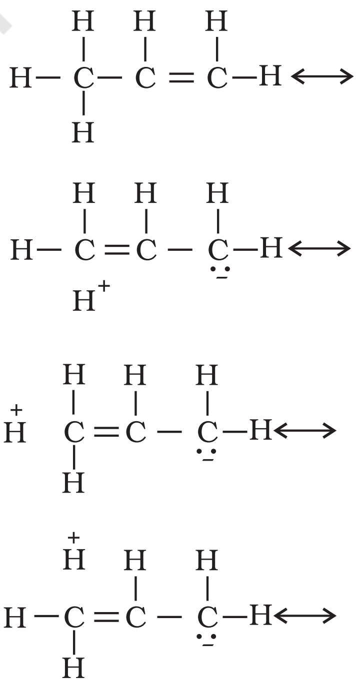
$$(CH_3)_3\overset{+}{C} > (CH_3)_2\overset{+}{C}H > CH_3\overset{+}{C}H_2 > \overset{+}{C}H_3$$

ऐल्कीनों तथा ऐल्किलऐरीनों में भी अतिसंयुग्मन संभव है। ऐल्कीनों में अतिसंयुग्मन द्वारा इलेक्ट्रॉनों का विस्थानीकरण इस चित्र (12.4 ख) में दर्शाया गया है।



चित्र 12.4 (ख) प्रोपीन में अतिसंयुग्मन का कक्षक चित्र

अतिसंयुग्मन प्रभाव को समझने के कई तरीके हैं। उनमें से एक तरीके में अनुनाद के कारण C–H आबंध में आंशिक आयनीकरण होना माना गया है।



अतिसंयुग्मन आबंधरहित अनुनाद भी कहलाता है।

© NCERT not to be republished

उदाहरण 12.19

$(CH_3)_3C^+$, $CH_3\overset{+}{C}H_2$ की अपेक्षा अधिक स्थायी क्यों है और $^+CH_3$ का स्थायित्व न्यूनतम क्यों है?

हल

$(CH_3)_3C^+$ में नौ (C–H) बंध होने के कारण उसमें अतिसंयुग्मन अन्योन्य क्रिया की मात्रा $CH_3\overset{+}{C}H_2$ की तुलना में काफी अधिक होती है। $^+CH_3$ में रिक्त *p* कक्षक C – H आबंध के तल के लंबवत होने के कारण इसके साथ अतिव्यापन नहीं कर सकते हैं। अतः $^+CH_3$ में अतिसंयुग्मन नहीं होता है।

12.7.10 कार्बनिक अभिक्रियाएँ और उनकी क्रियाविधियाँ

कार्बनिक अभिक्रियाओं को निम्नलिखित वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है–

(i) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

(ii) संकलन यानी योगज अभिक्रियाएँ

(iii) विलोपन अभिक्रियाएँ

(iv) पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ

आप इन अभिक्रियाओं के बारे में इस पुस्तक के एकक-13 एवं कक्षा XII में पढ़ेंगे।

12.8 कार्बनिक यौगिकों के शोधन की विधियाँ

किसी प्राकृतिक स्रोत से निष्कर्षण (Extraction) अथवा प्रयोगशाला में संश्लेषण के पश्चात् कार्बनिक यौगिक का शोधन (Purification) आवश्यक होता है। शोधन के लिए प्रयुक्त विभिन्न विधियों का चुनाव यौगिक की प्रकृति तथा उसमें उपस्थित अशुद्धियों के अनुसार किया जाता है।

शोधन के लिए साधारणतः निम्नलिखित विधियाँ उपयोग में लाई जाती हैं–

(i) ऊर्ध्वपातन (Sublimation)

(ii) क्रिस्टलन (Crystallisation)

(iii) आसवन (Distillation)

(iv) विभेदी निष्कर्षण (Differential Extraction) तथा

(v) वर्णलेखन (क्रोमेटोग्राफी, Chromotography)

अंततः यौगिक का गलनांक अथवा क्वथनांक ज्ञात करके उसकी शुद्धता की जाँच की जाती है। अधिकांश शुद्ध यौगिकों का गलनांक या क्वथनांक सुस्पष्ट, अर्थात् तीक्ष्ण होता है। शुद्धता की जाँच की नवीन विधियाँ विभिन्न प्रकार के वर्णलेखन तथा स्पेक्ट्रमिकी तकनीकों पर आधारित हैं।

12.8.1 ऊर्ध्वपातन

आपने पूर्व में सीखा है कि कुछ ठोस पदार्थ गरम करने पर बिना द्रव अवस्था में आए, वाष्प में परिवर्तित हो जाते हैं। उपरोक्त सिद्धांत पर आधारित शोधन तकनीक को 'ऊर्ध्वपातन' कहते हैं। इसका उपयोग ऊर्ध्वपातनीय यौगिक का दूसरे विशुद्ध यौगिकों (जो ऊर्ध्वपातनीय नहीं होते) से पृथक् करने में होता है।

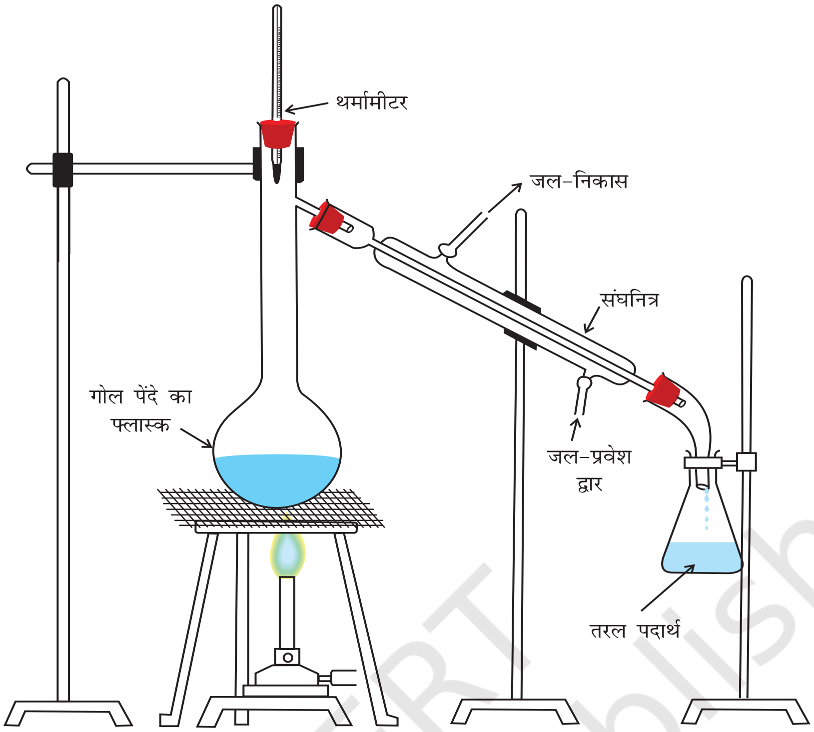
12.8.2 क्रिस्टलन

यह ठोस कार्बनिक पदार्थों के शोघन की प्रायः प्रयुक्त विधि है। यह विधि कार्बनिक यौगिक तथा अशुद्धि की किसी उपयुक्त विलायक में इनकी विलेयताओं में निहित अंतर पर आधाारित होती है। अशुद्ध यौगिक को किसी ऐसे विलायक में घोलते हैं, जिसमें यौगिक सामान्य ताप पर अल्प-विलेय (Sparingly Soluble) होता है, परंतु उच्चतर ताप पर यथेष्ट मात्रा में वह घुल जाता है। तत्पश्चात् विलयन को इतना सांद्रित करते हैं कि वह लगभग संतृप्त (Saturate) हो जाए। विलयन को ठंडा करने पर शुद्ध पदार्थ क्रिस्टलित हो जाता है, जिसे निस्यंदन द्वारा पृथक् कर लेते हैं। निस्यंद (मात्र द्रव) में मुख्य रूप से अशुद्धियाँ तथा यौगिक की अल्प मात्रा रह जाती है। यदि यौगिक किसी एक विलायक में अत्यधिक विलेय तथा किसी अन्य विलायक में अल्प विलेय होता है, तब क्रिस्टलन उचित मात्रा में इन विलायकों की मिश्रण करके किया जाता है। सक्रियित काष्ठ कोयले (Achrated Charcoal) की सहायता से रंगीन अशुद्धियाँ निकाली जाती हैं। यौगिक तथा अशुद्धियों की विलेयताओं में कम अंतर होने की दशा में बार-बार क्रिस्टलन द्वारा शुद्ध यौगिक प्राप्त किया जाता है।

12.8.3 आसवन

इस महत्त्वपूर्ण विधि की सहायता से (i) वाष्पशील (Volatile) द्रवों को अवाष्पशील अशुद्धियों एवं (ii) ऐसे द्रवों, जिनके क्वथनांकों में पर्याप्त अंतर हो, को पृथक् कर सकते हैं। भिन्न क्वथनांकों वाले द्रव भिन्न ताप पर वाष्पित होते हैं। वाष्पों को ठंडा करने से प्राप्त द्रवों को अलग-अलग एकत्र कर लेते हैं। क्लोरोफार्म (क्वथनांक 334K) और ऐनिलीन (क्वथनांक 457K) को आसवन विधि द्वारा आसानी से पृथक् कर सकते

© NCERT not to be republished



चित्र 12.5 साधारण आसवन। पदार्थ की वाष्प को संघनित कर द्रव के शंक्वाकार फ्लास्क में एकत्र किया जाता है।

हैं (चित्र 12.5)। द्रव–मिश्रण को गोल पेंदे वाले फ्लास्क में लेकर हम सावधानीपूर्वक गरम करते हैं। उबालने पर कम क्वथनांक वाले द्रव की वाष्प पहले बनती है। वाष्प को संघनित्र की सहायता से संघनित करके प्राप्त द्रव को ग्राही में एकत्र कर लेते हैं। उच्च क्वथनांक वाले घटक के वाष्प बाद में बनते हैं। इनमें संघनन से प्राप्त द्रव को दूसरे ग्राही में एकत्र कर लेते हैं।

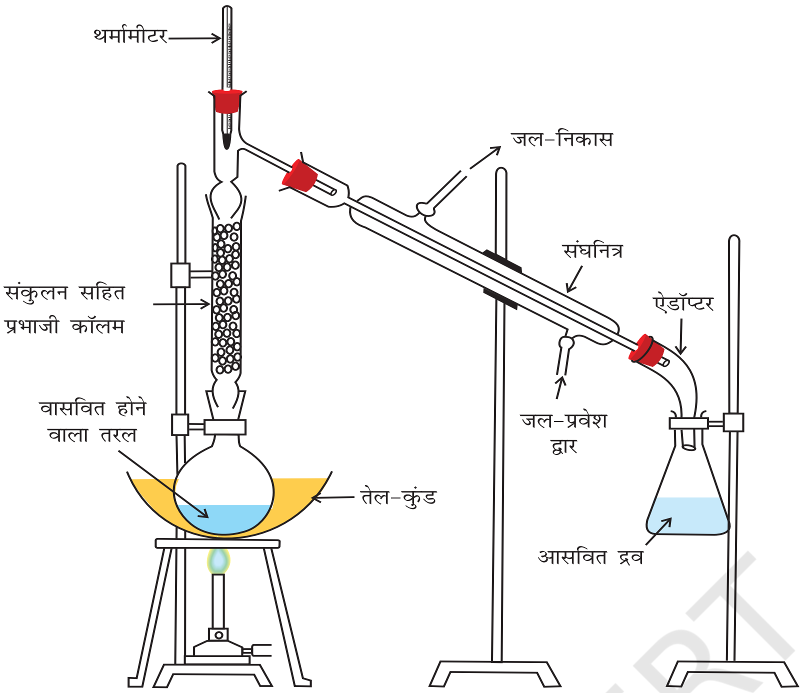
प्रभाजी आसवन : दो द्रवों के क्वथनांकों में पर्याप्त अंतर न होने की दशा में उन्हें साधारण आसवन द्वारा पृथक् नहीं किया जा सकता। ऐसे द्रवों के वाष्प इसी ताप परास में बन जाते हैं तथा साथ–साथ संघनित हो जाते हैं। ऐसी दशा में प्रभाजी आसवन की तकनीक का उपयोग किया जाता है। इस तकनीक में गोल पेंदे वाले फ्लास्क के मुख में लगे हुए प्रभाजी कॉलम से द्रव मिश्रण की वाष्प को प्रवाहित करते हैं (चित्र 12.6, पृष्ठ 258)।

उच्चतर क्वथनांक वाले द्रव के वाष्प निम्नतर क्वथनांक वाले द्रव के वाष्प की तुलना में पहले संघनित होती है। इस प्रकार प्रभाजी कॉलम में ऊपर उठने वाले वाष्प में अधिक वाष्पशील पदार्थ की मात्रा अधिक होती जाती है। प्रभाजी कॉलम के शीर्ष तक पहुँचते–पहुँचते वाष्प में मुख्यत: अधिक वाष्पशील अवयव ही रह जाता है। विभिन्न डिज़ाइन एवं आकार के प्रभाजी कॉलम चित्र 12.7, पृष्ठ 258 में दिखाए गए हैं। प्रभाजी कॉलम ऊपर उठती वाष्प तथा नीचे गिरते द्रव के बीच ऊष्मा–विनिमय के लिए कई पृष्ठ (Surface) उपलब्ध कराता है। प्रभाजी कॉलम में संघनित द्रव ऊपर उठती वाष्प से ऊष्मा लेकर पुन: वाष्पित हो जाता है। इस प्रकार वाष्प में कम क्वथनांक वाले द्रव की मात्रा बढ़ती जाती है। इस तरह की क्रमिक आसवन श्रेणी के उपरांत निम्नतर क्वथनांक वाले अवयव के शुद्ध वाष्प कॉलम के शीर्ष पर पहुँचते हैं। संघनित्र में संघनित होकर यह शुद्ध द्रव के रूप में ग्राही में एकत्र कर ली जाती है। क्रमिक आसवन श्रेणी के उपरांत आसवन फ्लास्क के शेष द्रव में उच्चतर क्वथनांक वाले द्रव की मात्रा बढ़ती जाती है। प्रत्येक क्रमिक संघनन तथा वाष्पन को **सैद्धांतिक प्लेट (Theoretical Plate)** कहते हैं। व्यापारिक स्तर पर उपयोग के लिए सैकड़ों प्लेटों वाले कॉलम उपलब्ध हैं।

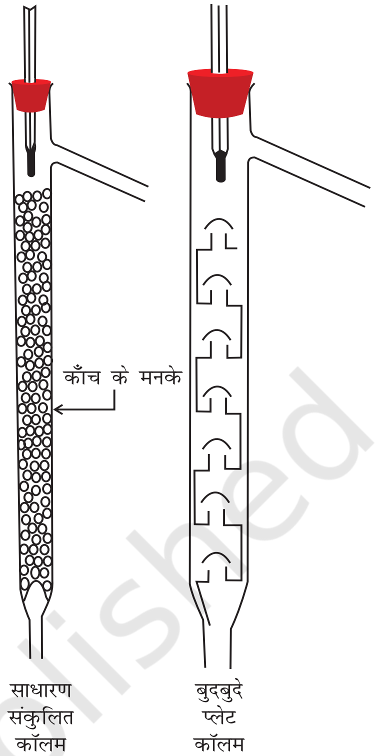
प्रभाजी आसवन का एक तकनीकी उपयोग पेट्रोलियम उद्योग में कच्चे तेल के विभिन्न प्रभाजों को पृथक् करने में किया जाता है।

निम्न दाब पर आसवन : यह विधि उन द्रवों के शोधन के लिए प्रयुक्त की जाती है, जिनके क्वथनांक अति उच्च होते हैं अथवा जो अपने क्वथनांक या उनसे भी कम ताप पर अपघटित हो जाते हैं। ऐसे द्रवों के पृष्ठ पर दाब कम करके उनके

© NCERT not to be republished



चित्र 12.6 प्रभाजी आसवन निम्न क्वथन प्रभाज की वाष्प कॉलम के शीर्ष तक पहले पहुँचती है। तत्पश्चात् उच्च क्वथन की वाष्प पहुँचती है।



चित्र 12.7 विभिन्न प्रकार के प्रभाजी कॉलम

क्वथनांक से कम ताप पर उबाला जाता है। कोई भी द्रव उस ताप पर उबलता है, जिसपर उसका वाष्प दाब बाह्य दाब के समान होता है। दाब कम करने के लिए जल पंप अथवा निर्वात पंप का उपयोग किया जाता है (चित्र 12.8, पृष्ठ 359)। साबुन उद्योग में युक्त शेष लाई (Spent Lye) से ग्लिसरॉल पृथक् करने के लिए इस विधि का उपयोग किया जाता है।

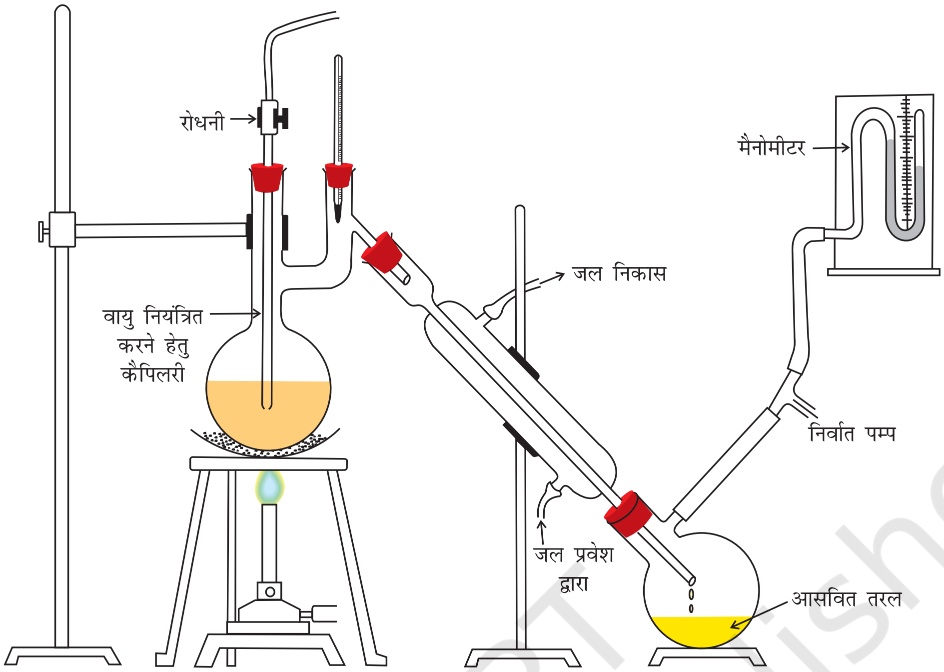
भाप आसवन : यह तकनीक उन पदार्थों के शोधन के लिए प्रयुक्त की जाती है, जो भाप वाष्पशील हों, परंतु जल में अमिश्रणीय हों। भाप आसवन में अशुद्ध द्रव को फ्लास्क में गरम करते हुए इसमें भाप प्रवाहित की जाती है। भाप तथा वाष्पशील द्रव का मिश्रण संघनित कर एकत्र कर लिया जाता है। तत्पश्चात् द्रव तथा जल को पृथक्कारी कीप द्वारा पृथक् कर लेते हैं। भाप आसवन में कार्बनिक द्रव (p_1) तथा जल (p_2) के वाष्प दाब का योग वायुमंडलीय दाब (p) के समान होने पर द्रव उबलता है, अर्थात् $p = p_1 + p_2$। चूँकि p_1 का मान p से कम है, अतः द्रव अपने क्वथनांक की अपेक्षा निम्नतर ताप पर ही वाष्पित हो जाता है।

इस प्रकार जल तथा उसमें अविलेय पदार्थ का मिश्रण 373K के पास उससे निम्न ताप पर ही उबल जाता है। प्राप्त होने वाले पदार्थ तथा जल के मिश्रण को पृथक्कारी कीप की सहायता से अलग कर लेते हैं। ऐनिलीन को इस विधि की सहायता से ऐनिलीन जल के मिश्रण में से पृथक् किया जाता है (चित्र 12.9, पृष्ठ 359)।

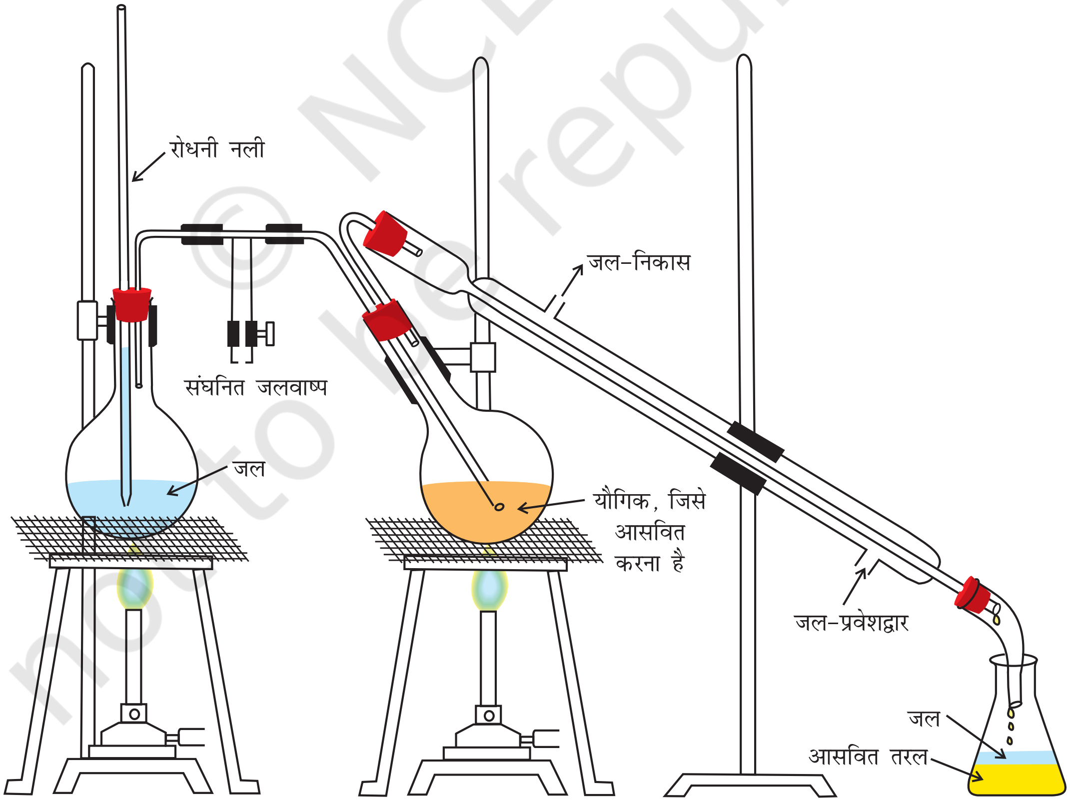
12.8.4 विभेदी निष्कर्षण

इस विधि की सहायता से कार्बनिक यौगिक को उसके जलीय विलयन में से ऐसे कार्बनिक विलायक द्वारा निष्कर्षित किया जाता है, जिसमें कार्बनिक यौगिक की विलेयता जल की अपेक्षा अधिक होती है। जलीय विलयन तथा कार्बनिक विलायक अमिश्रणीय होने चाहिए, ताकि वे दो परत बना सकें, जिन्हें पृथक्कारी कीप द्वारा पृथक् किया जा सके। तत्पश्चात् यौगिक के विलयन में से कार्बनिक विलायक को आसवन द्वारा दूर करके शुद्ध यौगिक प्राप्त कर लिया जाता है। विभेदी निष्कर्षण एक पृथक्कारी कीप में किया जाता है, जैसा चित्र 12.10, पृष्ठ 360 में दर्शाया गया है। कार्बनिक विलायक में यौगिक की विलेयता अल्प होने की दशा में इस विधि में विलायक की काफी मात्रा की आवश्यकता पड़ेगी। इस दशा में एक परिष्कृत तकनीक का उपयोग हम करते हैं, जिसे **सतत निष्कर्षण (Continous**

© NCERT not to be republished

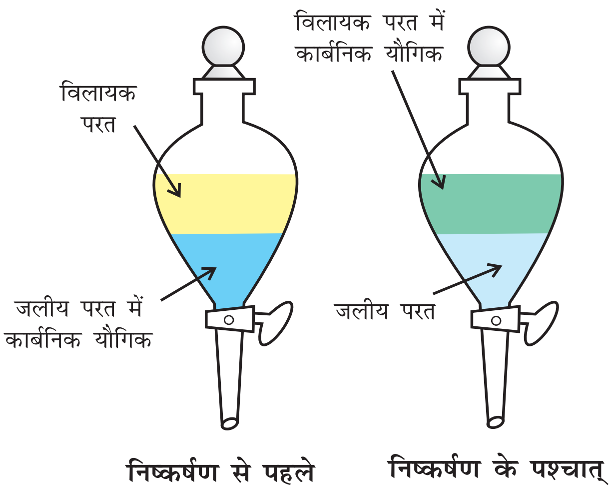


चित्र 12.8 कम दाब पर आसवन। निम्न दाब पर द्रव अपने क्वथनांक की अपेक्षा निम्न ताप पर उबलने लगता है।



चित्र 12.9 भाप आसवन। भाप वाष्पशील अवयव वाष्पीकृत होकर संघनित्र में संघनित होता है। तब द्रव को शंक्वाकार फ्लास्क में एकत्र कर लिया जाता है।

Extraction) कहते हैं। इस तकनीक से उसी विलायक का उपयोग बार-बार होता है।



चित्र 12.10 विभेदी निष्कर्षण। अवयवों का पृथक्करण विलेयता में अंतर पर आधारित होता है।

12.8.5 वर्णलेखन (क्रोमेटोग्रैफी)

'वर्णलेखन' (क्रोमेटोग्रैफी) शोधन की एक अत्यंत महत्त्वपूर्ण तकनीक है, जिसका उपयोग यौगिकों का शोधन करने में, किसी मिश्रण के अवयवों को पृथक् करने तथा यौगिकों की शुद्धता की जाँच करने के लिए विस्तृत रूप से किया जाता है। क्रोमेटोग्रैफी विधि का उपयोग सर्वप्रथम पादपों में पाए जाने वाले रंगीन पदार्थों को पृथक् करने के लिए किया गया था। 'क्रोमेटोग्रैफी' शब्द ग्रीक शब्द 'क्रोमा' (Chroma) से बना है, जिसका अर्थ है 'रंग'। इस तकनीक में सर्वप्रथम यौगिकों के मिश्रण को स्थिर प्रावस्था (Stationary Phase) पर अधिशोषित कर दिया जाता है। स्थिर प्रावस्था ठोस अथवा द्रव हो सकती है। इसके पश्चात् स्थिर प्रावस्था में से उपयुक्त विलायक, विलायकों के मिश्रण अथवा गैस को धीरे-धीरे प्रवाहित किया जाता है। इस प्रकार मिश्रण के अवयव क्रमशः एक-दूसरे से पृथक् हो जाते हैं। गति करनेवाली प्रावस्था को 'गतिशील प्रावस्था' (Mobile Phase) कहते हैं।

अंतर्ग्रस्त सिद्धांतों के आधार पर वर्णलेखन को विभिन्न वर्गों में वर्गीकृत किया गया है। इनमें से दो हैं–

(क) अधिशोषण-वर्णलेखन (Adsorption Chromatography)

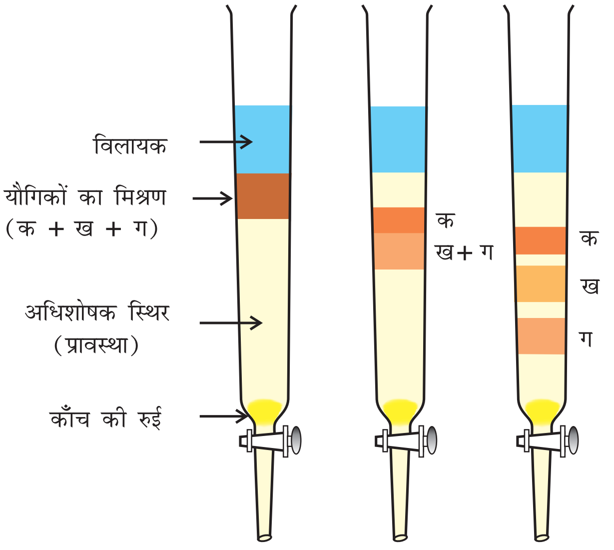
(ख) वितरण-वर्णलेखन (Partition Chromatography)

(क) अधिशोषण-वर्णलेखन : यह इस सिद्धांत पर आधारित है कि किसी विशिष्ट अधिशोषक (Adsorbent) पर विभिन्न यौगिक भिन्न अंशों में अधिशोषित होते हैं। साधारणतः ऐलुमिना तथा सिलिका जेल अधिशोषक के रूप में प्रयुक्त किए जाते हैं। स्थिर प्रावस्था (अधिशोषक) पर गतिशील प्रावस्था प्रवाहित करने के उपरांत मिश्रण के अवयव स्थिर प्रावस्था पर अलग-अलग दूरी तय करते हैं। निम्नलिखित दो प्रकार की वर्णलेखन-तकनीकें हैं, जो विभेदी-अधिशोषण सिद्धांत पर आधारित हैं–

(क) कॉलम-वर्णलेखन, अर्थात् स्तंभ-वर्णलेखन (Column Chromatography)

(ख) पतली परत वर्णलेखन (Thin Layer Chromatography)

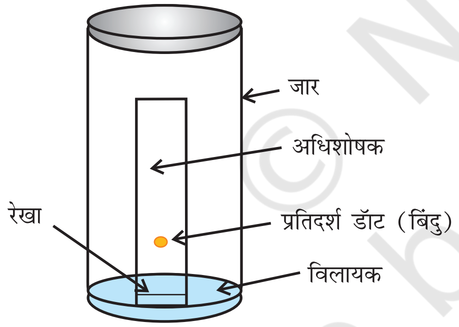
कॉलम वर्णलेखन : इस तकनीक में काँच की एक लंबी नली में अधिशोषक (स्थिर प्रावस्था) भरा जाता है। नली के निचले सिरे पर रोधनी लगी रहती है (चित्र 12.11)। यौगिक के मिश्रण को उपयुक्त विलायक की न्यूनतम मात्रा में घोलकर कॉलम के ऊपरी भाग में अधिशोषित कर देते हैं। तत्पश्चात् एक उपयुक्त निक्षालक (जो द्रव या द्रवों का मिश्रण होता है) को कॉलम में धीमी गति से नीचे की ओर बहने दिया जाता है। विभिन्न यौगिकों के अधिशोषण की मात्रा के आधार पर उनका आंशिक या पूर्ण पृथक्करण हो जाता है। अधिक अधिशोषित यौगिक कॉलम के ऊपर अधिक सरलता से अधिशोष रह जाते हैं, जबकि अन्य यौगिक कॉलम में विभिन्न दूरियों तक नीचे आ जाते हैं (चित्र 12.11)।



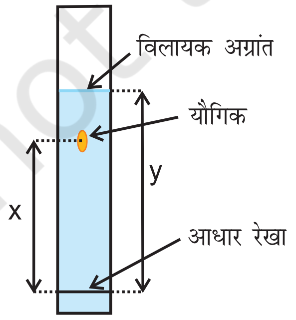
चित्र 12.11 कॉलम क्रोमेटोग्रैफी। किसी मिश्रण के अवयवों के पृथक्करण की विभिन्न स्थितियाँ।

पतली परत वर्णलेखन : पतली परत वर्णलेखन (थिन लेयर क्रोमेटोग्रैफी, टी.एल.सी.) एक अन्य प्रकार का अधिशोषण वर्णलेखन है। इसमें एक अधिशोषक की पतली परत पर मिश्रण के अवयवों का पृथक्करण होता है। इस तकनीक में काँच की उपयुक्त आमाप की प्लेट पर अधिशोषक (सिलिका जेल या ऐलुमिना) की पतली (लगभग 0.2 mm की) परत फैला दी जाती है। इसे 'पतली परत क्रोमेटोग्रैफी प्लेट' कहते हैं। मिश्रण के विलयन का छोटा-सा बिंदु प्लेट के एक सिरे से लगभग 2 cm ऊपर लगाते हैं। प्लेट को अब कुछ ऊँचाई तक विलायक से भरे एक बंद जार में खड़ा कर देते हैं। जिसे चित्र 12.12 (क)। निक्षालक जैसे-जैसे प्लेट पर आगे बढ़ता है, वैसे-वैसे मिश्रण के अवयव भी निक्षालक के साथ-साथ प्लेट पर आगे बढ़ते हैं, परंतु अधिशोषण की तीव्रता के आधार पर ऊपर बढ़ने की उनकी गति भिन्न होती है। इस कारण वे पृथक् हो जाते हैं। विभिन्न यौगिकों के सापेक्ष अधिशोषण को मन्दन-गुणक (Retardation Factor), अर्थात् R_f मान द्वारा प्रदर्शित किया जाता है (12.12 ख)।

$$R_f = \frac{\text{आधार-रेखा से यौगिक के बढ़ने की दूरी } (x)}{\text{आधार-रेखा से विलायक अग्रांत की दूरी } (y)}$$



चित्र 12.12 (क) थिन लेयर क्रोमेटोग्रैफी में क्रोमेटोग्राम का विकसित होना।



चित्र 12.12 (ख) विकसित क्रोमेटोग्राम

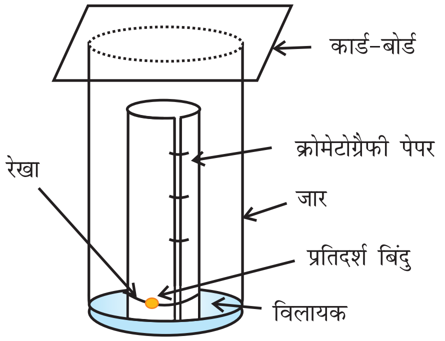
रंगीन यौगिकों के बिंदुओं को प्लेट पर बिना किसी कठिनाई के देखा जा सकता है। परंतु रंगहीन एवं पराबैगंनी प्रकाश में प्रतिदीप्त (Fluoresce) होने वाले यौगिकों के बिंदुओं को प्लेट पर पराबैगनी प्रकाश के नीचे रखकर देखा जा सकता है। एक अन्य तकनीक में जार में कुछ आयोडीन के क्रिस्टल रखकर भी रंगहीन बिंदुओं को देखा जा सकता है। जो यौगिक आयोडीन अवशोषित करते हैं, उनके बिंदु भूरे दिखाई देने लगते हैं। कभी-कभी उपयुक्त अभिकर्मक के विलयन को प्लेट पर छिड़ककर भी बिंदुओं को देखा जाता है। जैसे—ऐमीनो अम्लों के बिंदुओं को प्लेट पर निनहाइड्रिन विलयन छिड़ककर देखते हैं।

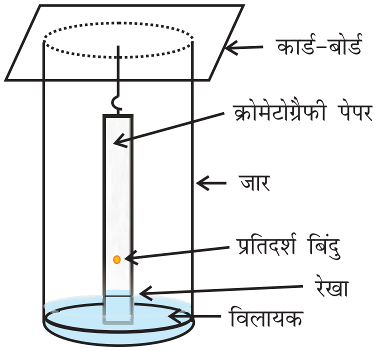
वितरण क्रोमेटोग्रैफी : वितरण क्रोमेटोग्रैफी स्थिर तथा गतिशील प्रावस्थाओं के मध्य मिश्रण के अवयवों के सतत विभेदी वितरण पर आधारित है। कागज़ वर्णलेखन (Paper Chromatography) इसका एक उदाहरण है। इसमें एक विशिष्ट प्रकार का क्रोमेटोग्रैफी कागज़ का इस्तेमाल किया जाता है। इस कागज़ के छिद्रों में जल-अणु पाशित रहते हैं, जो स्थिर प्रावस्था का कार्य करते हैं।

क्रोमेटोग्रैफी कागज़ की एक पट्टी (Strip) के आधार पर मिश्रण का बिंदु लगाकर उसे जार में लटका देते हैं (चित्र 12.13, पृष्ठ 362)। जार में कुछ ऊँचाई तक उपयुक्त विलायक अथवा विलायकों का मिश्रण भरा होता है, जो गतिशील प्रावस्था का कार्य करता है। केशिका क्रिया के कारण पेपर की पट्टी पर विलायक ऊपर की ओर बढ़ता है तथा बिंदु पर प्रवाहित होता है। विभिन्न यौगिकों का दो प्रावस्थाओं में वितरण भिन्न-भिन्न होने के कारण वे अलग-अलग दूरियों तक आगे बढ़ते हैं। इस प्रकार विकसित पट्टी को 'क्रोमेटोग्राम' (Chromatogram) कहते हैं। पतली परत की भाँति पेपर की पट्टी पर विभिन्न बिंदुओं की स्थितियों को या तो पराबैगनी प्रकाश के नीचे रखकर या उपयुक्त अभिकर्मक के विलयन को छिड़ककर हम देख लेते हैं।

12.9 कार्बनिक यौगिकों का गुणात्मक विश्लेषण

कार्बनिक यौगिकों में कार्बन तथा हाइड्रोजन उपस्थित रहते हैं। इनके अतिरिक्त इनमें ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन तथा फॉस्फोरस भी उपस्थित हो सकते हैं।





चित्र 12.13 कागज़ क्रोमेटोग्रैफी। दो भिन्न आकृतियों का क्रोमेटोग्रैफी पेपर।

© NCERT not to be republished

12.9.1 कार्बन तथा हाइड्रोजन की पहचान

इसके लिए यौगिक को कॉपर (II) ऑक्साइड के साथ गरम किया जाता है। यौगिक में उपस्थित कार्बन तथा हाइड्रोजन क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड (जो चूने के पानी को दूधिया कर देती है) तथा जल (जो निर्जल कॉपर सल्फेट को नीला कर देता है) में परिवर्तित हो जाते हैं।

$$C + 2CuO \xrightarrow{\Delta} 2Cu + CO_2$$

$$2H + CuO \xrightarrow{\Delta} Cu + H_2O$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$\underset{\text{श्वेत}}{5H_2O + CuSO_4} \rightarrow \underset{\text{नीला}}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$$

12.9.2 अन्य तत्त्वों की पहचान

किसी कार्बनिक यौगिक में उपस्थित नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन तथा फॉस्फ़ोरस की पहचान **'लैसें-परीक्षण' (Lassaigne's Test)** द्वारा की जाती है। यौगिक को सोडियम धातु के साथ संगलित करने पर ये तत्त्व सहसंयोजी रूप से आयनिक रूप में परिवर्तित हो जाते हैं। इनमें निम्नलिखित अभिक्रियाएँ होती हैं–

$$Na + C + N \xrightarrow{\Delta} NaCN$$

$$2Na + S \xrightarrow{\Delta} Na_2S$$

$$Na + X \xrightarrow{\Delta} NaX$$

(X = Cl, Br अथवा I)

C, N, S तथा X कार्बनिक यौगिक में उपस्थित तत्त्व हैं। सोडियम संगलन से प्राप्त अवशेष को आसुत जल के साथ उबालने पर सोडियम सायनाइड सल्फाइड तथा हैलाइड जल में घुल जाते हैं। इस निष्कर्ष को 'सोडियम संगलन निष्कर्ष' (Sodium Fusion Extract) कहते हैं।

(क) नाइट्रोजन का परीक्षण

सोडियम संगलन निष्कर्ष को आयरन (II) सल्फेट के साथ उबालकर विलयन को सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा अम्लीकृत किया जाता है। प्रशियन ब्लू (Prussian Blue) रंग का बनना नाइट्रोजन की उपस्थिति निश्चित करता है। सोडियम सायनाइड आयरन (II) सल्फेट के साथ अभिक्रिया करके सोडियम हैक्सासायनिडोफैरेट (II) बनाता है। सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर कुछ आयरन (II) आयरन (III) में ऑक्सीकृत हो जाता है। यह सोडियम हैक्सासायनिडोफैरेट (II) के साथ अभिक्रिया करके आयरन (III) हैक्सासायनिडोफैरेट (II) (फेरिफेरोसायनाइड) बनाता है, जिसका रंग प्रशियन ब्लू होता है।

$$6\,CN^- + Fe^{2+} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} \longrightarrow \underset{\text{प्रशियन ब्लू}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}$$

(ख) सल्फर का परीक्षण

(i) सोडियम संगलन निष्कर्ष को ऐसीटिक अम्ल द्वारा अम्लीकृत कर लैड ऐसीटेट मिलाने पर यदि लैड सल्फाइड का काला अवक्षेप बने, तो सल्फर की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

$$S^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow \underset{\text{काला}}{PbS}$$

(ii) सोडियम संगलन निष्कर्ष को सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड के साथ अभिकृत करने पर बैंगनी रंग का बनना भी सल्फर की उपस्थिति को दर्शाता है।

$$S^{2-} + [Fe(CN)_5NO]^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_5NOS]^{4-}$$
बैगनी

कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन तथा सल्फर – दोनों ही जब उपस्थित हों, तब सोडियम थायोसायनेट बनता है, जो आयरन (II) सल्फेट के साथ गरम करने पर रक्त की भाँति लाल रंग उत्पन्न करता है। मुक्त सायनाइट आयनों की अनुपस्थिति होने के कारण प्रशियन ब्लू रंग नहीं बनता है।

$$Na + C + N + S \rightarrow NaSCN$$

$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$$
रक्त की भाँति लाल

यदि सोडियम की अधिक मात्रा को सोडियम संगलन में लिया जाता है, तो सायनाइड तथा सल्फाइड आयनों में थायोसायनेट अपघटित हो जाता है। ये आयन अपने सामान्य परीक्षण देते हैं।

$$NaSCN + 2Na \rightarrow NaCN + Na_2S$$

(ग) हैलोजनों का परीक्षण

सोडियम संगलन निष्कर्ष को नाइट्रिक अम्ल द्वारा अम्लीकृत कर उसमें सिल्वर नाइट्रेट मिलाया जाता है। तब अमोनियम हाइड्रॉक्साइड में विलेय श्वेत अवक्षेप क्लोरीन की उपस्थिति को, अमोनियम हाइड्रॉक्साइड में अल्प–विलेय पीले अवक्षेप ब्रोमीन की उपस्थिति को तथा अमोनियम हाइड्रॉक्साइड में अविलेय पीले अवक्षेप आयोडीन की उपस्थिति को दर्शाता है।

$$X^- + Ag^+ \rightarrow AgX$$
[X = Cl, Br या I]

यौगिक में नाइट्रोजन अथवा सल्फर की उपस्थिति होने की स्थिति में उपर्युक्त परीक्षण के पूर्व सोडियम संगलन निष्कर्ष को नाइट्रिक अम्ल के साथ उबाला जाता है, ताकि सायनाइड अथवा सल्फाइड विघटित हो जाएं, अन्यथा ये आयन हैलोजनों के सिल्वर नाइट्रेट परीक्षण में बाधा उत्पन्न करते हैं।

(घ) फ़ॉस्फोरस का परीक्षण

ऑक्सीकारक (सोडियम परॉक्साइड) के साथ गरम करने पर यौगिक में उपस्थित फ़ॉस्फोरस, फ़ॉस्फेट में परिवर्तित हो जाता है। विलयन को नाइट्रिक अम्ल के साथ उबालकर अमोनियम मॉलिब्डेट मिलाने पर पीला रंग अथवा अवक्षेप बनता है, जो फ़ॉस्फोरस की उपस्थिति को निश्चित करता है।

$$Na_3PO_4 + 3HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + 3NaNO_3$$

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 2HNO_3 \rightarrow$$
अमोनियम मॉलिब्डेट

$$(NH_4)_3PO_4.12MoO_3 + 21NH_4NO_3 + 12H_2O$$
अमोनियम फ़ॉस्फोमॉलिब्डेट

12.10 मात्रात्मक विश्लेषण

कार्बनिक रसायन में मात्रात्मक विश्लेषण बहुत महत्वपूर्ण है, क्योंकि इसके द्वारा रसायनज्ञ कार्बनिक यौगिक में तत्वों के द्रव्यमान प्रतिशत का निर्धारण करते हैं। आप एकक–1 में पहले ही पढ़ चुके हैं कि तत्वों के द्रव्यमान प्रतिशत से यौगिकों के मूलानुपाती सूत्र एवं अणुसूत्र की गणना की जाती है।

कार्बनिक यौगिक में उपस्थित विभिन्न तत्त्वों के प्रतिशत–संयोजन का निर्धारण निम्नलिखित सिद्धांतों पर आधारित विधियों द्वारा किया जाता है।

12.10.1 कार्बन तथा हाइड्रोजन

कार्बन तथा हाइड्रोजन – दोनों तत्त्वों का आकलन एक ही प्रयोग द्वारा किया जाता है। कार्बनिक यौगिक की ज्ञात मात्रा को कॉपर (II) ऑक्साइड तथा ऑक्सीजन के आधिक्य में जलाने पर कार्बन और हाइड्रोजन क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।

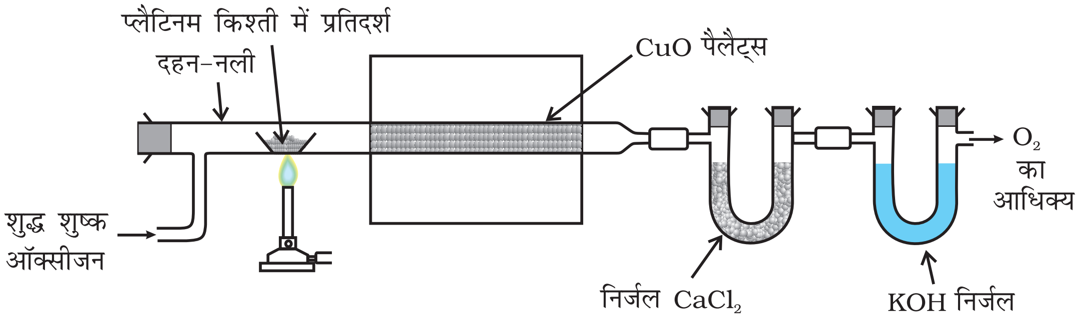
$$C_xH_y + (x + y/4)O_2 \rightarrow x\,CO_2 + (y/2)\,H_2O$$

उत्पन्न जल की मात्रा ज्ञात करने के लिए मिश्रण को निर्जल कैल्सियम क्लोराइडयुक्त U नली में से प्रवाहित किया जाता है। इस श्रेणी में जुड़ी दूसरी U नली में सांद्र पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन लेते हैं, जिसमें कार्बन हाइड्रॉक्साइड अवशोषित होती है (चित्र 12.14, पृष्ठ 364)। कैल्सियम क्लोराइड तथा पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलेयनों के द्रव्यमानों में वृद्धि से क्रमशः जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड की मात्राएँ ज्ञात हो जाती हैं। इनसे कार्बन तथा हाइड्रोजन की प्रतिशतता की गणना की जा सकती है।

यदि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान m ग्राम और बननेवाले जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड के द्रव्यमान क्रमशः m_1 तथा m_2 ग्राम हैं।

$$\text{कार्बन का प्रतिशत} = \frac{12 \times m_2 \times 100}{44 \times m}$$

$$\text{हाइड्रोजन का प्रतिशत} = \frac{2 \times m_1 \times 100}{18 \times m}$$



चित्र 12.14 कार्बन तथा हाइड्रोजन का आकलन पदार्थ के ऑक्सीकरण के फलस्वरूप बना जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड U नली में लिये गए क्रमशः निर्जल कैल्सियम क्लोराइड और पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में अवशोषित किए जाते हैं।

उदाहरण 12.20

0.246 g कार्बनिक यौगिक के पूर्ण दहन के फलस्वरूप 0.198 g कार्बन डाइऑक्साइड तथा 0.1014 g जल प्राप्त होते हैं। यौगिक में कार्बन तथा हाइड्रोजन की प्रतिशतताओं की गणना कीजिए।

हल

कार्बन की प्रतिशत-मात्रा $= \dfrac{12 \times 0.198 \times 100}{44 \times 0.246}$

$= 21.95\%$

हाइड्रोजन की प्रतिशत-मात्रा $= \dfrac{2 \times 0.1014 \times 100}{18 \times 0.246}$

$= 4.58\%$

12.10.2 नाइट्रोजन

नाइट्रोजन के आकलन की दो विधियाँ हैं–

(i) ड्यूमा विधि (Duma Method) तथा

(ii) कैल्डॉल विधि (Kjeldahl's Method)

(i) ड्यूमा विधि : नाइट्रोजनयुक्त कार्बनिक यौगिक को कार्बन डाइऑक्साइड के वातावरण में कॉपर ऑक्साइड के साथ गरम करने पर नाइट्रोजन मुक्त होती है। कार्बन तथा हाइड्रोजन क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड एवं जल में परिवर्तित हो जाते हैं।

$$C_xH_yN_z + [2x + y/2]CuO \rightarrow$$
$$xCO_2 + y/2H_2O + z/2N_2 + (2x + y/2)Cu$$

अल्प मात्रा में बने नाइट्रोजन ऑक्साइडों को गरम कॉपर तार पर प्रवाहित कर नाइट्रोजन में अपचयित कर दिया जाता है।

इस प्रकार प्राप्त गैसीय मिश्रण को हाइड्रॉक्साइड पोटैशियम के जलीय विलयन पर एकत्र कर लिया जाता है। कार्बन डाइऑक्साइड पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड द्वारा अवशोषित हो जाती है। नाइट्रोजन अंशांकित नली (Graduated Tube) के ऊपरी भाग में एकत्र हो जाती है (चित्र 12.15, पृष्ठ 365)।

मान कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g

एक नाइट्रोजन का आयतन = V_1mL

कक्ष का ताप = T_1 K

मानक ताप तथा दाब (STP) पर नाइट्रोजन का आयतन

$$= \frac{P_1V_1 \times 273}{760 \times T_1}$$

(माना कि इसका मान V mL है)

P_1 तथा V_1 क्रमशः नाइट्रोजन के दाब तथा आयतन हैं। P_1 दाब, जिसपर नाइट्रोजन एकत्र की गई है, वायुमंडलीय दाब से भिन्न है। P_1 का मान इस संबंध द्वारा प्राप्त किया जाता है–

P_1 = वायुमंडलीय दाब-जलीय तनाव

STP पर 22400 mL N_2 का द्रव्यमान 28g है

अतः STP पर V mL N_2 का द्रव्यमान $= \dfrac{28 \times V}{22400} g$

नाइट्रोजन की प्रतिशतता $= \dfrac{28 \times V \times 100}{22400 \times m}$

उदाहरण 12.21

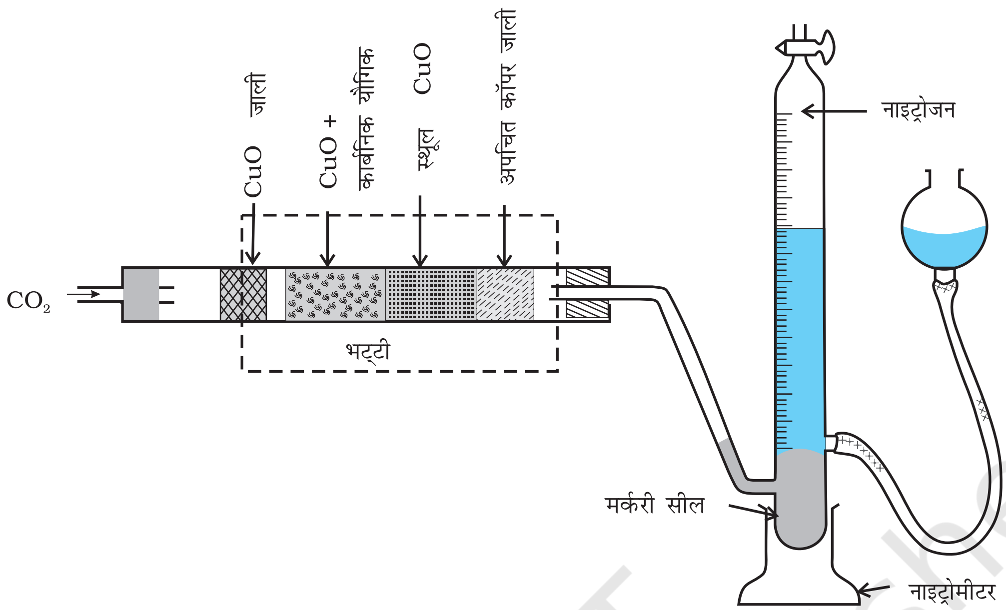
नाइट्रोजन अणुमापन की ड्यूमा विधि में 0.3 g कार्बनिक यौगिक 300K ताप तथा 715 mm दाब पर 50 mL नाइट्रोजन देता है। यौगिक में नाइट्रोजन के प्रतिशत की गणना कीजिए (300 K ताप पर जलीय तनाव = 15 mm)।

हल

300 K ताप तथा 715 mm पर एकत्र नाइट्रोजन का आयतन = 50 mL

वास्तविक दाब = 715 – 15 = 700 mm

© NCERT not to be republished



चित्र 12.15 ड्यूमा विधि। कार्बनिक यौगिक को CO_2 गैस की उपस्थिति में Cu(II) ऑक्साइड के साथ गरम करने पर नाइट्रोजन गैस उत्पन्न होती है। गैसों के मिश्रण को पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में से प्रवाहित किया जाता है, जहाँ CO_2 अवशोषित हो जाती है तथा नाइट्रोजन का आयतन माप लिया जाता है।

STP पर नाइट्रोजन का आयतन $= \dfrac{273 \times 700 \times 50}{300 \times 760}$

$= 41.9$ mL

22400 mL नाइट्रोजन का STP पर भार = 28 g

अत: 41.9 mL का नाइट्रोजन का STP पर द्रव्यमान

$= \dfrac{28 \times 41.9}{22400}$ g

नाइट्रोजन की प्रतिशतता

$= \dfrac{28 \times 41.9 \times 100}{22400 \times 0.3} = 17.46\%$

(ii) कैल्डॉल विधि : इस विधि में नाइट्रोजनयुक्त यौगिक को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम किया जाता है। फलस्वरूप यौगिक की नाइट्रोजन, अमोनियम सल्फेट में परिवर्तित हो जाती है। तब प्राप्त अम्लीय मिश्रण को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के आधिक्य के साथ गरम करने पर अमोनिया मुक्त होती है, जिसे मानक सल्फ्यूरिक अम्ल विलयन के ज्ञात आयतन में अवशोषित कर लिया जाता है। तत्पश्चात् अवशिष्ट सल्फ्यूरिक अम्ल को क्षार के मानक विलयन द्वारा अनुमापित कर लिया जाता है। अम्ल की आरंभिक मात्रा और अभिक्रिया के बाद शेष मात्रा के बीच अंतर से अमोनिया के साथ अभिकृत अम्ल की मात्रा प्राप्त होती है।

कार्बनिक यौगिक + $H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$

$\xrightarrow{2NaOH} Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$

$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g

M मोलरतावाले H_2SO_4 का लिया गया आयतन = V mL

अवशिष्ट H_2SO_4 के अनुमापन हेतु प्रयुक्त

M मोलरता के NaOH का आयतन = V_1 mL

M मोलरता का V_1mL NaOH = M मोलरता का $V_1/2$mL H_2SO_4

M मोलरता का $(V - V_1/2)$mL H_2SO_4 = M मोलरता का $2(V - V_1/V_2)$ NH_3 विलयन

1M NH_3 विलयन के 1000 mL में उपस्थित NH_3 = 17 g या 14g नाइट्रोजन

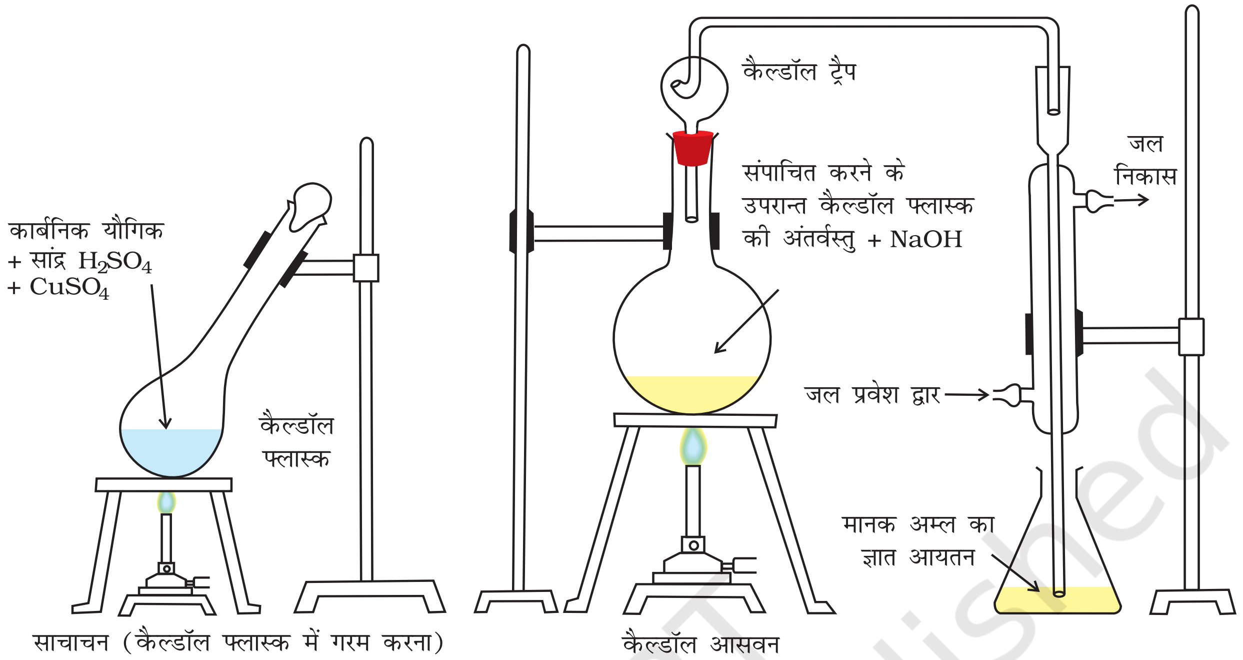
1M NH_3 विलयन का $2(V - V_1/2)$ mL =

$\dfrac{14 \times M \times 2\,(V - V_1/2)}{1000}\,g$ नाइट्रोजन

नाइट्रोजन की प्रतिशतता $= \dfrac{14 \times M \times 2\,(V - V_1/2)}{1000} \times \dfrac{100}{m}$

$= \dfrac{1.4 \times M \times 2\,(V - V_1/2)}{m}$

© NCERT not to be republished



चित्र 12.16 कैल्डॉल विधि–नाइट्रोजनयुक्त यौगिक को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर अमोनियम सल्फेट बनता है, जो NaOH द्वारा अभिकृत करने पर अमोनिया मुक्त करता है। इसे मानक अम्ल के ज्ञात आयतन में अवशोषित किया जाता है।

नाइट्रोजनयुक्त नाइट्रो तथा ऐज़ो समूह और वलय में उपस्थित नाइट्रोजन (उदाहरणार्थ–पिरिडीन) में कैल्डॉल विधि लागू नहीं होती, क्योंकि इन परिस्थितियों में ये यौगिक नाइट्रोजन को अमोनियम सल्फेट में परिवर्तित नहीं कर सकते हैं।

उदाहरण 12.22

नाइट्रोजन आकलन की कैल्डॉल विधि में 0.5 g यौगिक में मुक्त अमोनिया 10 mL 1 M H_2SO_4 को उदासीन करती है। यौगिक में नाइट्रोजन की प्रतिशतता ज्ञात करें।

हल

1M 10 mL H_2SO_4 ≡ 1M 20 mL NH_3

1000 mL 1M अमोनिया में उपस्थित नाइट्रोजन = 14g

अत: 20 mL 1M अमोनिया में उपस्थित नाइट्रोजन

$$= \frac{14 \times 20}{1000} \text{ नाइट्रोजन}$$

अत: नाइट्रोजन की प्रतिशतता

$$= \frac{14 \times 20 \times 100}{1000 \times 0.5} = 56.0\%$$

12.10.3 हैलोजन

कैरिअस विधि : कार्बनिक यौगिक की निश्चित मात्रा को कैरिअस नली (कठोर काँच की नली) में लेकर सिल्वर नाइट्रेट की उपस्थिति में सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ भट्ठी में गरम किया जाता है (चित्र 12.17, पृष्ठ 367)। यौगिक में उपस्थित कार्बन तथा हाइड्रोजन इन परिस्थितियों में क्रमश: कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं, जबकि हैलोजन संगत सिल्वर हैलाइड (AgX) में परिवर्तित हो जाता है। अवक्षेप को छानकर सुखाने के बाद तोल लिया जाता है।

मान कि यौगिक का द्रव्यमान = m g

प्राप्त AgX का द्रव्यमान = m_1 g

1 मोल AgX में 1 मोल X की मात्रा उपलब्ध है।

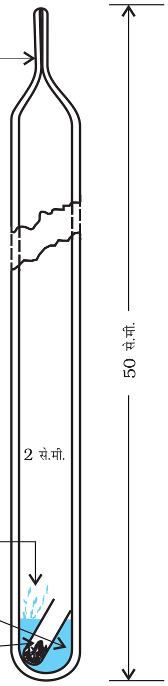
m_1 g AgX में हैलोजन का द्रव्यमान

$$= \frac{\text{X का परमाण्विक द्रव्यमान} \times m_1 g}{\text{AgX का आण्विक द्रव्यमान}}$$

हैलोजन का प्रतिशत

$$= \frac{\text{X का परमाण्विक द्रव्यमान} \times m_1 \times 100}{\text{AgX का आण्विक द्रव्यमान} \times m}$$

© NCERT not to be republished



चित्र 12.17 केरीयस विधि–हैलोजनयुक्त कार्बनिक यौगिक को सिल्वर नाइट्रेट की उपस्थिति में सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ गरम किया जाता है।

उदाहरण 12.23

हैलोजन के आकलन की कैरिअस विधि में 0.15 g कार्बनिक यौगिक 0.12 g AgBr देता है। यौगिक में ब्रोमीन की प्रतिशत ज्ञात कीजिए।

हल

AgBr का आण्विक द्रव्यमान $= 108 + 80$
$= 188 \text{ g mol}^{-1}$

188 g AgBr में उपस्थित ब्रोमीन = 80 g

0.12 g AgBr में उपस्थित ब्रोमीन $= \frac{80 \times 0.12}{188} g$

ब्रोमीन का प्रतिशत $= \frac{80 \times 0.12 \times 100}{188 \times 0.15} = 42.55\%$

12.10.4 सल्फर

कैरिअस नली में कार्बनिक यौगिक की ज्ञात मात्रा को सधूम नाइट्रिक अम्ल अथवा सोडियम परॉक्साइड के साथ गरम करने पर सल्फ्यूरिक अम्ल में सल्फर ऑक्सीकृत हो जाता है, जिसे बेरियम क्लोराइड के जलीय विलयन का आधिक्य मिलाकर हम बेरियम सल्फेट के रूप में अवक्षेपित कर लेते हैं। अवक्षेप को छानने, धोने और सुखाने के पश्चात् तौल लेते हैं। बेरियम सल्फेट के द्रव्यमान से सल्फर की प्रतिशतता ज्ञात की जा सकती है।

माना कि लिये गए कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g

अतः बेरियम सल्फेट का द्रव्यमान = m_1 g

1 मोल $BaSO_4$ = 233 g $BaSO_4$ = 32 g सल्फर

$BaSO_4$ m_1g में सल्फर की मात्रा $= \frac{32 \times m_1 g}{233}$

सल्फर का प्रतिशत $= \frac{32 \times m_1 \times 100}{233 \times m}$

उदाहरण 12.24

सल्फर आकलन में 0.157 g कार्बनिक यौगिक से 0.4813 g बेरियम सल्फेट प्राप्त हुआ। यौगिक में सल्फर का प्रतिशत क्या है?

हल

$BaSO_4$ का आण्विक द्रव्यमान $= 137 + 32 + 64$
$= 233g$

233g $BaSO_4$ में उपस्थित सल्फर = 32g

0.4813g $BaSO_4$ में उपस्थित सल्फर

$= \frac{32 \times 0.4813}{233} g$

सल्फर का प्रतिशत $= \frac{32 \times 0.4813 \times 100}{233 \times 0.157}$
$= 42.10\%$

12.10.5 फ़ॉस्फ़ोरस

कार्बनिक यौगिक की एक ज्ञात मात्रा को सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ गरम करने पर उसमें उपस्थित फ़ॉस्फ़ोरस, फ़ॉस्फोरिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है। इसे अमोनिया तथा अमोनियम मॉलिब्डेट मिलाकर अमोनियम फॉस्फ़ेटोमॉलिब्डेट, $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ के रूप में हम अवक्षेपित कर लेते हैं, अन्यथा फ़ॉस्फ़ोरिक अम्ल में मेग्नेसिया मिश्रण मिलाकर $MgNH_4PO_4$ के रूप में अवक्षेपित किया जा सकता है, जिसके ज्वलन से $Mg_2P_2O_7$ प्राप्त होता है।

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g और अमोनियम फॉस्फ़ोमॉलिब्डेट = m_1 g

$(NH_4)_3 PO_4 \cdot 12 MoO_3$ का मोलर द्रव्यमान = 1877 g है।

फॉस्फोरस का प्रतिशत $= \frac{31 \times m_1 \times 100}{1877 \times m}\%$

© NCERT not to be republished

यदि फॉस्फोरस का $Mg_2P_2O_7$ के रूप में आकलन किया जाए तो, फॉस्फोरस का प्रतिशत $= \frac{62 \times m_1 \times 100}{222 \times m}\%$

जहाँ $Mg_2P_2O_7$ का मोलर द्रव्यमान 222 u, लिये गए कार्बनिक पदार्थ का द्रव्यमान m, बने हुए $Mg_2P_2O_7$ का द्रव्यमान m_1 तथा $Mg_2P_2O_7$ यौगिक में उपस्थित दो फ़ॉस्फोरस परमाणुओं का द्रव्यमान 62 है।

12.10.6 ऑक्सीजन

कार्बनिक यौगिक में ऑक्सीजन की प्रतिशतता की गणना कुल प्रतिशतता (100) में से अन्य तत्त्वों की प्रतिशतताओं के योग को घटाकर की जाती है। ऑक्सीजन का प्रत्यक्ष आकलन निम्नलिखित विधि से भी किया जा सकता है–

कार्बनिक यौगिक की एक निश्चित मात्रा नाइट्रोजन गैस के प्रवाह में गरम करके अपघटित की जाती हैं। ऑक्सीजन सहित उत्पन्न गैसीय मिश्रण को रक्त-तप्त कोक (Coke) पर प्रवाहित करने पर पूरी ऑक्सीजन कार्बन मोनोऑक्साइड में परिवर्तित हो जाती है। तत्पश्चात् गैसीय मिश्रण को ऊष्ण आयोडीन पेन्टाऑक्साइड (I_2O_5) में प्रवाहित करने पर कार्बन मोनोऑक्साइड कार्बन डाइऑक्साइड में ऑक्सीकृत हो जाती है और आयोडीन भी उत्पन्न होती है।

$$\text{यौगिक} \xrightarrow{\text{ऊष्मा}} O_2 + \text{अन्य गैसीय उत्पाद}$$

$$2C + O_2 \xrightarrow{1373K} 2CO\,] \times 5 \qquad (\text{क})$$

$$I_2O_5 + 5CO \rightarrow I_2 + 5CO_2] \times 2 \qquad (\text{ख})$$

समीकरण (क) एवं (ख) को क्रमशः 5 एवं 2 से गुणा करके समीकरण (क) में उत्पन्न CO की मात्रा समीकरण (ख) में प्रयुक्त CO की मात्रा के बराबर करने पर हम पाते हैं कि यौगिक से निकली ऑक्सीजन के प्रत्येक मोल से दो मोल CO_2 प्राप्त होगी। अतः 88g कार्बन डाइऑक्साइड यौगिक से निकली 32g ऑक्सीजन से प्राप्त होगी।

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g

उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड का द्रव्यमान = m_1 g

$\therefore m_1$ g कार्बन डाइऑक्साइड $\frac{32 \times m_1}{88} g$ ऑक्सीजन से प्राप्त होगी।

$\therefore$ यौगिक में ऑक्सीजन का प्रतिशत $= \frac{32 \times m_1 \times 100}{88 \times m}$

ऑक्सीजन के प्रतिशत का आकलन आयोडीन की मात्रा से भी किया जा सकता है।

आजकल कार्बनिक यौगिक में तत्त्वों का आकलन स्वचालित तकनीक की सहायता से पदार्थों की सूक्ष्म (माइक्रो) मात्रा लेकर करते हैं। यौगिकों में उपस्थित कार्बन, हाइड्रोजन तथा नाइट्रोजन तत्त्वों का आकलन CHN तत्त्व विश्लेषक (CHN Elemental Analyzer) से करते हैं। इस उपकरण में पदार्थ की माइक्रो मात्रा (1 – 3 mg) की आवश्यकता होती है तथा कुछ समय में इन तत्त्वों का प्रतिशत स्क्रीन पर आ जाती हैं। इन विधियों का विस्तृत विवरण इस पुस्तक के स्तर से ऊपर है।

सारांश

सहसंयोजक आबंधन के कारण बने कार्बनिक यौगिकों की संरचना तथा क्रियाशीलता-संबंधी मूलभूत सिद्धांतों पर इस एकक में हमने विचार किया। कार्बनिक यौगिकों में सहसंयोजी आबंधों की प्रकृति को **कक्षक संकरण की अवधारणा** से स्पष्ट किया जा सकता है, जिसके अनुसार कार्बन की संकरण-अवस्था sp^3, sp^2 तथा sp हो सकती है। ये क्रमशः मेथेन, एथीन तथा एथाइन में उपस्थित होती हैं। इस अवधारणा के आधार पर मेथेन की चतुष्फलकीय, एथीन की समतल तथा एथाइन की रैखीय आकृति को स्पष्ट किया जा सकता है। कार्बन का sp^3 कक्षक हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक के साथ अतिव्यापन करके कार्बन-हाइड्रोजन (C – H) एकल (सिग्मा) आबंध बनाता है। इसी तरह दो कार्बन के sp^3 कक्षक परस्पर अतिव्यापित होकर कार्बन-कार्बन σ आबंध निर्मित करते हैं। दो निकटवर्ती कार्बन के असंकरित p-कक्षक पार्श्व अतिव्यापन द्वारा पाई (π) आबंध बनाते हैं। कार्बनिक यौगिकों को कई संरचना-सूत्रों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। कार्बनिक यौगिक का त्रिविमीय सूत्र **'वैज'** एवं **'डेश'** द्वारा दर्शाया जाता है।

कार्बनिक यौगिकों को उनकी संरचना अथवा क्रियात्मक समूहों के आधार पर वर्गीकृत किया जा सकता है। **क्रियात्मक समूह** एक विशिष्ट तरीके से बंधित एक परमाणु या परमाणुओं का समूह है, जो यौगिकों के भौतिक एवं रासायनिक गुणों का निर्धारण करता है। कार्बनिक यौगिकों का नामांकरण IUPAC द्वारा बनाए गए नियमों के आधार पर किया जाता है। IUPAC नामांकरण में नाम और संरचना के बीच के सहसंबंध से पढ़ने वाले को संरचना बनाने में सहायता मिलती है।

© NCERT not to be republished

क्रियाधारक अणु की संरचना, सहसंयोजक आबंध के विदलन, आक्रमणकारी अभिकर्मक, इलेक्ट्रॉन विस्थापन प्रभाव तथा अभिक्रिया की परिस्थितियों पर कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि आधारित होती है। इन कार्बनिक अभिक्रियाओं में आबंध-विदलन तथा आबंध-निर्माण होता है। सहसंयोजक आबंध का विदलन **विषमांश** तथा **समांश** तरीके से हो सकता है। विषमांश विदलन से **कार्बधनायन** अथवा **कार्बऋणायन** प्राप्त होता है, जबकि समांश विदलन से **मुक्त मूलक** उत्पन्न होते हैं। विषमांश-विदलन के माध्यम से संपन्न कार्बनिक अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन देनेवाले **नाभिकस्नेही** तथा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने वाले **इलेक्ट्रॉनस्नेही** अभिकारक भाग लेते हैं। **प्रेरणिक, अनुनाद, इलेक्ट्रोमेरी** तथा **अतिसंयुग्मन प्रभाव** कार्बन-कार्बन अथवा अन्य परमाणु स्थितियों में ध्रुवणता उत्पन्न करने में सहायक हो सकते हैं, जिससे कार्बन परमाणु अथवा अन्य परमाणुओं पर निम्न अथवा उच्च इलेक्ट्रॉन घनत्व वाले स्थान बन जाते हैं। कार्बनिक अभिक्रियाओं के मुख्य प्रकार हैं – **प्रतिस्थापन अभिक्रिया, संकलन अभिक्रिया, विलोपन** तथा **पुनर्विन्यास अभिक्रिया**।

किसी कार्बनिक यौगिक की संरचना ज्ञात करने के लिए उसका शोधन और गुणात्मक तथा मात्रात्मक विश्लेषण किया जाता है। शोधन की विशिष्ट विधियाँ, जैसे– ऊर्ध्वपातन, आसवन और विभेदी निष्कर्षण यौगिकों के एक या अधिक भौतिक गुणों में अंतर पर आधारित हैं। यौगिकों के पृथक्करण तथा शोधन के लिए **क्रोमेटोग्रैफी** एक अत्यधिक उपयोगी तकनीक है। इसे दो वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है: अधिशोषण क्रोमेटोग्रैफी तथा वितरण क्रोमेटोग्रैफी। अधिशोषण क्रोमेटोग्रैफी अधिशोषक पर मिश्रण के अवयवों के भिन्न अधिशोषण पर आधारित है। वितरण क्रोमेटोग्रैफी में स्थिर प्रावस्था और गतिक प्रावस्था के मध्य मिश्रण के अववयों का निरंतर वितरण होता है। यौगिक को शुद्ध अवस्था में प्राप्त करने के पश्चात् उसमें उपस्थित तत्त्वों के निर्धारण के लिए उसका गुणात्मक विश्लेषण किया जाता है। नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन तथा फ़ॉस्फोरस **लैंसे परीक्षण** द्वारा जाँचे जाते हैं। कार्बन तथा हाइड्रोजन की पहचान इन्हें क्रमश: कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल में परिवर्तित करके की जाती है। नाइट्रोजन का आकलन ड्यूमा और कैल्डॉल विधियों द्वारा तथा हैलोजेनों को कैरिअस विधि द्वारा किया जाता है। सल्फर तथा फ़ॉस्फोरस को क्रमश: सल्फ्यूरिक तथा फ़ॉस्फोरिक अम्ल में ऑक्सीकृत करके आकलित किया जाता है। ऑक्सीजन की प्रतिशतता कुल प्रतिशतता में से अन्य तत्त्वों की प्रतिशतताओं के योग को घटाकर प्राप्त की जाती है।

अभ्यास

12.1 निम्नलिखित यौगिकों में प्रत्येक कार्बन की संकरण अवस्था बताइए–

$CH_2 = C = O$, $CH_3CH = CH_2$, $(CH_3)_2CO$, $CH_2 = CH\ CN$, C_6H_6

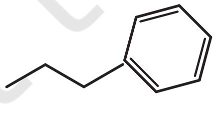
12.2 निम्नलिखित अणुओं में σ तथा π आबंध दर्शाइए–

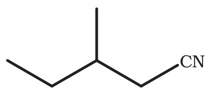
C_6H_6, C_6H_{12}, CH_2Cl_2, $CH_2 = C = CH_2$, $CH_3\ NO_2$, $HCONHCH_3$

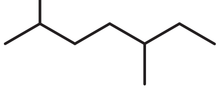
12.3 निम्नलिखित यौगिकों के आबंध-रेखा-सूत्र लिखिए–

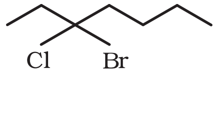
आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल, 2, 3– डाइमेथिल ब्यूटेनैल, हेप्टेन-4-ओन

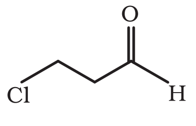
12.4 निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए–

(क) 

(ख) 

(ग) 

(घ) 

(ङ) 

(च) Cl_2CHCH_2OH

© NCERT not to be republished

12.5 निम्नलिखित यौगिकों में से कौन सा नाम IUPAC पद्धति के अनुसार सही है?

(क) 2, 2-डाइएथिलपेन्टेन अथवा 2-डाइमेथिलपेन्टेन

(ख) 2, 4, 7-ट्राइमेथिलऑक्टेन अथवा 2, 5, 7-ट्राइमेथिलऑक्टेन

(ग) 2-क्लोरो-4-मेथिलपेन्टेन अथवा 4-क्लोरो-2-मेथिलपेन्टेन

(घ) ब्यूट-3-आइन-1-ऑल अथवा ब्यूट-4-ऑल-1-आइन

12.6 निम्नलिखित दो सजातीय श्रेणियों में से प्रत्येक के प्रथम पाँच सजातों के संरचना-सूत्र लिखिए–

(क) $H-COOH$ (ख) CH_3COCH_3 (ग) $H-CH=CH_2$

12.7 निम्नलिखित के संघनित और आबंध रेखा-सूत्र लिखिए तथा उनमें यदि कोई क्रियात्मक समूह हो, तो उसे पहचानिए–

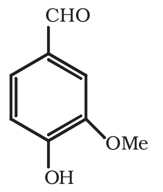
(क) 2, 2, 4 - ट्राइमेथिलपेन्टेन

(ख) 2-हाइड्रॉक्सी-1, 2, 3-प्रोपेनट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल

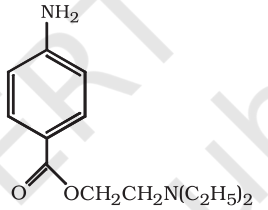
(ग) हेक्सेनडाइऐल

12.8 निम्नलिखित यौगिकों में क्रियात्मक समूह पहचानिए–

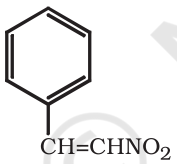
(क)



(ख)



(ग)



12.9 निम्नलिखित में से कौन अधिक स्थायी है तथा क्यों?

$O_2NCH_2CH_2O^-$ और $CH_3\,CH_2O^-$

12.10 π-निकाय से आबंधित होने पर ऐल्किल समूह इलेक्ट्रॉनदाता की तरह व्यवहार प्रदर्शित क्यों करते हैं? समझाइए।

12.11 निम्नलिखित यौगिकों की अनुनाद-संरचना लिखिए तथा इलेक्ट्रॉनों का विस्थापन मुड़े तीरों की सहायता से दर्शाइए–

(क) C_6H_5OH (ख) $C_6H_5NO_2$

(ग) $CH_3CH=CHCHO$ (घ) C_6H_5-CHO

(ङ) $C_6H_5-CH_2^+$ (च) $CH_3CH=CH\overset{+}{C}H_2$

12.12 इलेक्ट्रॉनस्नेही तथा नाभिकस्नेही क्या हैं? उदाहरणसहित समझाइए।

12.13 निम्नलिखित समीकरणों में मोटे अक्षरों में लिखे अभिकर्मकों को नाभिकस्नेही तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही में वर्गीकृत कीजिए–

(क) $CH_3COOH + \mathbf{H\bar{O}} \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

(ख) $CH_3COCH_3 + {}^-\mathbf{CN} \rightarrow (CH_3)_2C(CN)(OH)$

(ग) $C_6H_6 + \mathbf{CH_3\overset{+}{C}O} \rightarrow C_6H_5COCH_3$

© NCERT not to be republished

12.14 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को वर्गीकृत कीजिए–

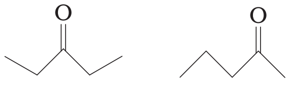
(क) $CH_3CH_2Br + HS^- \rightarrow CH_3CH_2SH + Br^-$

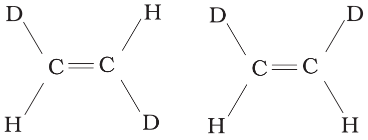
(ख) $(CH_3)_2C = CH_2 + HCl \rightarrow (CH_3)_2ClC - CH_3$

(ग) $CH_3CH_2Br + HO^- \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O + Br^-$

(घ) $(CH_3)_3C - CH_2OH + HBr \rightarrow (CH_3)_2CBr\ CH_2\ CH_3 + H_2O$

12.15 निम्नलिखित युग्मों में सदस्य-संरचनाओं के मध्य कैसा संबंध है? क्या ये संरचनाएँ संरचनात्मक या ज्यामितीय समावयव अथवा अनुनाद संरचनाएँ हैं?

(क) 

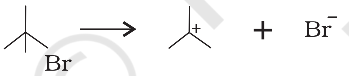
(ख) 

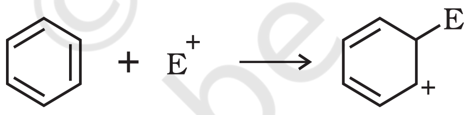
(ग)

12.16 निम्नलिखित आबंध विदलनों के लिए इलेक्ट्रॉन-विस्थापन को मुड़े तीरों द्वारा दर्शाइए तथा प्रत्येक विदलन को समांश अथवा विषमांश में वर्गीकृत कीजिए। साथ ही निर्मित सक्रिय मध्यवर्ती उत्पादों में मुक्त-मूलक, कार्बधनायन तथा कार्बऋणायन पहचानिए–

(क) $CH_3O - OCH_3 \rightarrow CH_3\dot{O} + \dot{O}CH_3$

(ख)

(ग) 

(घ) 

12.17 निम्नलिखित कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता का सही क्रम कौन सा इलेक्ट्रॉन-विस्थापन वर्णित करता है? प्रेरणिक तथा इलेक्ट्रोमेरी प्रभावों की व्याख्या कीजिए–

(क) $Cl_3CCOOH > Cl_2CHCOOH > ClCH_2COOH$

(ख) $CH_3CH_2COOH > (CH_3)_2CHCOOH > (CH_3)_3C.COOH$

12.18 प्रत्येक का एक उदाहरण देते हुए निम्नलिखित प्रक्रमों के सिद्धांतों का संक्षिप्त विवरण दीजिए–

(क) क्रिस्टलन (ख) आसवन (ग) क्रोमेटोग्रैफी

12.19 ऐसे दो यौगिकों, जिनकी विलेयताएँ विलायक s, में भिन्न हैं, को पृथक् करने की विधि की व्याख्या कीजिए।

12.20 आसवन, निम्न दाब पर आसवन तथा भाप आसवन में क्या अंतर है? विवेचना कीजिए।

12.21 लैंसे-परीक्षण का रसायन-सिद्धांत समझाइए।

12.22 किसी कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन के आकलन की (i) ड्यूमा विधि तथा (ii) कैल्डॉल विधि के सिद्धांत की रूप-रेखा प्रस्तुत कीजिए।

12.23 किसी यौगिक में हैलोजेन, सल्फर तथा फ़ॉस्फोरस के आकलन के सिद्धांत की विवेचना कीजिए।

© NCERT not to be republished

12.24 पेपर क्रोमेटोग्रैफी के सिद्धांत को समझाइए।

12.25 'सोडियम संगलन निष्कर्ष' में हैलोजेन के परीक्षण के लिए सिल्वर नाइट्रेट मिलाने से पूर्व नाइट्रिक अम्ल क्यों मिलाया जाता है?

12.26 नाइट्रोजन, सल्फर तथा फ़ॉस्फोरस के परीक्षण के लिए सोडियम के साथ कार्बनिक यौगिक का संगलन क्यों किया जाता है?

12.27 कैल्सियम सल्फेट तथा कपूर के मिश्रण के अवयवों को पृथक् करने के लिए एक उपयुक्त तकनीक बताइए।

12.28 भाप-आसवन करने पर एक कार्बनिक द्रव अपने क्वथनांक से निम्न ताप पर वाष्पीकृत क्यों हो जाता है?

12.29 क्या CCl_4 सिल्वर नाइट्रेट के साथ गरम करने पर AgCl का श्वेत अवक्षेप देगा? अपने उत्तर को कारण सहित समझाइए।

12.30 किसी कार्बनिक यौगिक में कार्बन का आकलन करते समय उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड को अवशोषित करने के लिए पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन का उपयोग क्यों किया जाता है?

12.31 सल्फर के लेड ऐसीटेट द्वारा परीक्षण में 'सोडियम संगलन निष्कर्ष' को ऐसीटिक अम्ल द्वारा उदासीन किया जाता है, न कि सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा। क्यों?

12.32 एक कार्बनिक यौगिक में 69% कार्बन, 4.8% हाइड्रोजन तथा शेष ऑक्सीजन है। इस यौगिक के 0.20 g के पूर्ण दहन के फलस्वरूप उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल की मात्राओं की गणना कीजिए।

12.33 0.50 g कार्बनिक यौगिक को कैल्डॉल विधि के अनुसार उपचारित करने पर प्राप्त अमोनिया को 0.5 M H_2SO_4 के 50 mL में अवशोषित किया गया। अवशिष्ट अम्ल के उदासीनीकरण के लिए 0.5 M NaOH के 50 mL की आवश्यकता हुई। यौगिक में नाइट्रोजन प्रतिशतता की गणना कीजिए।

12.34 कैरिअस आकलन में 0.3780 g कार्बनिक क्लोरो यौगिक से 0.5740 g सिल्वर क्लोराइड प्राप्त हुआ। यौगिक में क्लोरीन की प्रतिशतता की गणना कीजिए।

12.35 कैरिअस विधि द्वारा सल्फर के आकलन में 0.468 g सल्फरयुक्त कार्बनिक यौगिक से 0.668 g बेरियम सल्फेट प्राप्त हुआ। दिए गए कार्बन यौगिक में सल्फर की प्रतिशतता की गणना कीजिए।

12.36 $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$, कार्बनिक यौगिक में $C_2 - C_3$ आबंध किन संकरित कक्षकों के युग्म से निर्मित होता है?

(क) $sp - sp^2$ (ख) $sp - sp^3$ (ग) $sp^2 - sp^3$ (घ) $sp^3 - sp^3$

12.37 किसी कार्बनिक यौगिक में लैंसे-परीक्षण द्वारा नाइट्रोजन की जाँच में प्रशियन ब्लू रंग निम्नलिखित में से किसके कारण प्राप्त होता है?

(क) $Na_4[Fe(CN)_6]$ (ख) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

(ग) $Fe_2[Fe(CN)_6]$ (घ) $Fe_3[Fe(CN)_6]_4$

12.38 निम्नलिखित कार्बधनायनों में से कौन सा सबसे अधिक स्थायी है?

(क) $(CH_3)_3C\cdot\overset{+}{C}H_2$ (ख) $(CH_3)_3\overset{+}{C}$

(ग) $CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2$ (घ) $CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$

12.39 कार्बनिक यौगिकों के पृथक्करण और शोधन की सर्वोत्तम तथा आधुनिकतम तकनीक कौन-सी है?

(क) क्रिस्टलन (ख) आसवन (ग) ऊर्ध्वपातन (घ) क्रोमेटोग्रैफी

12.40 $CH_3CH_2I + KOH\ (aq) \rightarrow CH_3CH_2OH + KI$ अभिक्रिया को नीचे दिए गए प्रकार में वर्गीकृत कीजिए–

(क) इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन (ख) नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन

(ग) विलोपन (घ) संकलन

11085CH13

एकक 13

हाइड्रोकार्बन
HYDROCARBON

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

- नामकरण की आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति के अनुसार हाइड्रोकार्बनों का नाम बता सकेंगे;
- ऐल्केन, एल्कीन, एल्काइन तथा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के समावयवों की पहचान कर सकेंगे तथा उनकी संरचना लिख सकेंगे;
- हाइड्रोकार्बन के विरचन की विभिन्न विधियों के बारे में सीखेंगे;
- भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म के आधार पर ऐल्केन, एल्कीन, एल्काइन तथा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों में विभेद कर सकेंगे;
- एथेन के विभिन्न संरूपणों (कॉन्फॉर्मेशनों) के आरेख बनाकर उनमें विभेद कर सकेंगे;
- हाइड्रोकार्बन की भूमिका का ऊर्जा के स्रोत के रूप में तथा अन्य औद्योगिक अनुप्रयोगों में महत्त्व बता सकेंगे;
- इलेक्ट्रॉनिक क्रियाविधि के आधार पर असममित एल्कीनों तथा एल्काइनों के संकलन उत्पादों के बनने का अनुमान कर सकेंगे;
- बेन्जीन की संरचना का वर्णन, ऐरोमैटिकता एवं इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन-अभिक्रियाओं की क्रियाविधि की व्याख्या कर सकेंगे;
- एकल प्रतिस्थापी बेन्जीनवलय पर प्रतिस्थापियों के निर्देशात्मक प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे; तथा
- कैन्सरजन्यता तथा विषाक्तता के विषय में सीख सकेंगे।

"हाइड्रोकार्बन ऊर्जा के प्रमुख स्रोत है।"

हाइड्रोकार्बन पद स्वत: स्पष्ट है, जिसका अर्थ केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन के यौगिक है। हमारे दैनिक जीवन में हाइड्रोकार्बन का महत्त्वपूर्ण योगदान है। आप एलपीजी, सीएनजी आदि संक्षिप्त शब्दों से परिचित होंगे, जो ईंधन के रूप में उपयोग में लाए जाते हैं। एलपीजी द्रवित पेट्रोलियम गैस का, जबकि सीएनजी संघनित प्राकृतिक गैस का संक्षिप्त रूप है। आजकल दूसरा संक्षिप्त शब्द एलएनजी (द्रवित प्राकृतिक गैस) प्रचलन में है। यह भी ईंधन है, जो प्राकृतिक गैस के द्रवीकरण से प्राप्त होता है। पेट्रोलियम, जो भू-पर्पटी के नीचे पाया जाता है, के प्रभावी आसवन (fractional distillation) से पेट्रोल, डीजल तथा कैरोसिन प्राप्त होते हैं। कोल गैस, कोल के भंजक आसवन (destructive distiliation) से प्राप्त होती है। प्राकृतिक गैसें तेल के कुओं की खुदाई के दौरान ऊपरी स्तर में पाई जाती है। संपीडन के पश्चात् प्राप्त गैसों को 'संपीडित प्राकृतिक गैस' कहते हैं। एलपीजी का उपयोग घरेलू ईंधन के रूप में होता है, जो सबसे कम प्रदूषण वाली गैस है। कैरोसिन का भी उपयोग घरेलू ईंधन के रूप में किया जाता है, लेकिन इससे कुछ प्रदूषण फैलता है। स्वचालित वाहनों को ईंधन के रूप में पेट्रोल, डीजल तथा सीएनजी की आवश्यकता होती है। पेट्रोल तथा सीएनजी से चलने वाले स्वचालित वाहन कम प्रदूषण फैलाते हैं। ये सभी ईंधन हाइड्रोकार्बन के मिश्रण होते हैं, जो ऊर्जा के स्रोत हैं। हाइड्रोकार्बन का उपयोग पॉलिथीन, पॉलिप्रोपेन, पॉलिस्टाइरीन आदि बहुलकों के निर्माण में किया जाता है। उच्च अणुभार वाले हाइड्रोकार्बनों का उपयोग पेन्ट में विलायक के रूप में और रंजक तथा औषधियों के निर्माण में प्रारंभिक पदार्थ के रूप में भी किया जाता है।

अब आप दैनिक जीवन में हाइड्रोकार्बन के महत्त्वपूर्ण उपयोग को अच्छी तरह समझ गए हैं। इस एकक में हाइड्रोकार्बनों के बारे में और अधिक जानेंगे।

© NCERT not to be republished

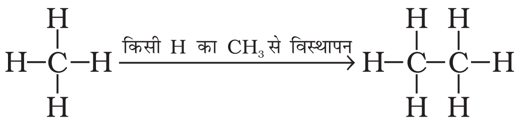
13.1 वर्गीकरण

हाइड्रोकार्बन विभिन्न प्रकार के होते हैं। कार्बन-कार्बन आबंधों की प्रकृति के आधार पर इन्हें मुख्यत: तीन समूहों में वर्गीकृत किया गया है– (1) संतृप्त, (2) असंतृप्त तथा (3) ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन। संतृप्त हाइड्रोकार्बन में कार्बन-कार्बन तथा कार्बन-हाइड्रोजन एकल आबंध होते हैं। यदि विभिन्न कार्बन परमाणु आपस में एकल आबंध से जुड़कर विवृत शृंखला बनाते हैं, तो उन्हें 'ऐल्केन' कहते हैं, जैसाकि आप एकक-12 में पढ़ चुके हैं। दूसरी ओर यदि कार्बन परमाणु संवृत शृंखला या वलय का निर्माण करते हैं, तो उन्हें 'साइक्लोऐल्केन' कहा जाता है। असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों में कार्बन-कार्बन बहुआबंध जैसे द्विआबंध, त्रिआबंध या दोनों उपस्थित होते हैं। ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन संवृत यौगिकों का एक विशेष प्रकार है। आप कार्बन की चतुर्संयोजकता तथा हाइड्रोजन की एकल संयोजकता को ध्यान में रखते हुए (विवृत शृंखला या संवृत शृंखला) अनेक अणुओं के मॉडल बना सकते हैं। ऐल्केनों के मॉडल बनाने के लिए आबंधों के लिए टूथपिक तथा परमाणुओं के लिए प्लास्टिक की गेंदों का उपयोग हम कर सकते हैं। एल्कीन, एल्काइन तथा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के लिए स्प्रिंग मॉडल बनाए जा सकते हैं।

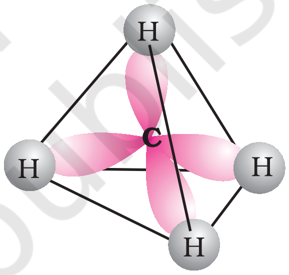
13.2 ऐल्केन

जैसा पहले बताया जा चुका है, ऐल्केन कार्बन-कार्बन एकल आबंधयुक्त संतृप्त विवृत शृंखला वाले हाइड्रोकार्बन है। मेथैन (CH_4) इस परिवार का प्रथम सदस्य है। मेथैन एक गैस है, जो कोयले की खानों तथा दलदली क्षेत्रों में पाई जाती है। अगर आप मेथैन के एक हाइड्रोजन परमाणु को कार्बन के द्वारा प्रतिस्थापित कर तथा हाइड्रोजन परमाणु की आवश्यक संख्या जोड़कर दूसरे कार्बन की चतुर्संयोजकता को संतुष्ट करते हैं, तो आपको क्या प्राप्त होगा? आपको C_2H_6 प्राप्त होगा। वह हाइड्रोकार्बन, जिसका अणुसूत्र C_2H_6 है, एथेन कहलाती है। अत: आप CH_4 के एक हाइड्रोजन परमाणु को $-CH_3$ समूह द्वारा प्रतिस्थापित करके C_2H_6 के रूप में प्राप्त कर सकते हैं।

इस प्रकार हाइड्रोजन को मेथिल (CH_3) समूह द्वारा प्रतिस्थापित करके आप अन्य कई ऐल्केन बना सकते हैं। इस प्रकार प्राप्त अणु C_3H_8, C_4H_{10} इत्यादि होंगे।



ये हाइड्रोकार्बन सामान्य अवस्थाओं में निष्क्रिय होते हैं क्योंकि ये अम्लों और अन्य अभिकर्मकों से अभिक्रिया नहीं करते। अत: प्रारंभ में इन्हें पैराफिन (Parum=कम Affinis=क्रियाशील) कहते थे। क्या आप ऐल्केन परिवार या सजातीय श्रेणी (homologous series) के सामान्य सूत्र के बारे में कुछ अनुमान लगा सकते हैं। यदि हम विभिन्न ऐल्केनों के सूत्रों का अध्ययन करते हैं तो हमें ज्ञात होता है कि ऐल्केन का सामान्य सूत्र C_nH_{2n+2} है। जब n को कोई उपर्युक्त मान दिया जाता है तो यह विशेष सजातीय (homologoue) का प्रतिनिधित्व करता है। क्या आप मेथैन की संरचना का स्मरण कर सकते हैं? संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (VSEPR) के अनुसार (एकक- 4 देखिए) मेथैन की संरचना चतुष्फलीय होती है (चित्र 13.1) जो बहुसमतलीय है जिसमें कार्बन परमाणु केंद्र में तथा चार हाइड्रोजन परमाणु समचतुष्फलक के चारों कोनों पर स्थित हैं। इस प्रकार प्रत्येक H–C का बंध कोण 109.5^0 होता है।



***चित्र** 13.1 मेथैन (CH_4) की चतुष्फलक संरचना*

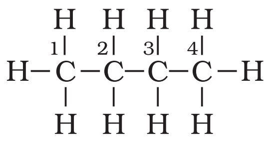
ऐल्केनों के चतुष्फलक आपस में जुड़े रहते हैं, जिनमें C-C तथा C-H आबंधों की लंबाइयाँ क्रमश: 154 pm और 112 pm होती हैं (एकक-12 देखिए)। आप पहले अध्ययन कर चुके हैं कि C-C तथा C-Hσ (सिग्मा) आबंध का निर्माण कार्बन परमाणु के संकरित sp^3 तथा हाइड्रोजन परमाणुओं के 1s के समाक्षीय अतिव्यापन से होता है।

13.2.1 नाम पद्धति तथा समावयवता

एकक-12 में आप विभिन्न कार्बनिक यौगिकों की श्रेणियों की नाम पद्धति की बारे में अध्ययन कर चुके हैं। ऐल्केन में नाम पद्धति तथा समावयवता को कुछ और उदाहरणों द्वारा समझा जा सकता है। साधारण नाम कोष्ठक में दिए गए हैं। प्रथम तीन सदस्य मेथैन, एथेन तथा प्रोपेन में केवल एक संरचना पाई जाती है, जबकि उच्च ऐल्केनो में एक से अधिक संरचना भी हो सकती है। C_4H_{10} की संरचना लिखने पर चार कार्बन परमाणु आपस में सतत् शृंखला अथवा शाखित शृंखला के द्वारा जुड़े रहते हैं।

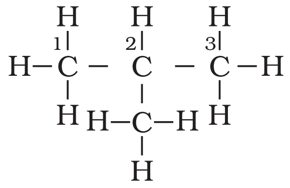
© NCERT not to be republished

I



ब्यूटेन (n- ब्यूटेन) (क्वथनांक 237 K) और

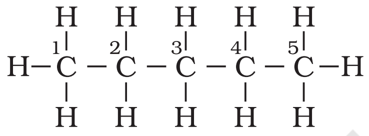
II



2-मेथिलप्रोपेन (आइसोब्यूटेन)
(क्वथनांक 261K)

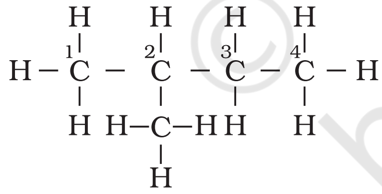
C_5H_{12} में आप किस प्रकार पाँच कार्बन तथा बारह हाइड्रोजन परमाणुओं को जोड़ सकते हैं? इन्हें तीन प्रकार से व्यवस्थित कर सकते हैं, जैसा संरचना III-V में दिखाया गया है।

III



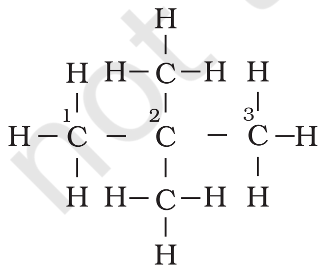
पेन्टेन (n- पेन्टेन)
(क्वथनांक 309 K)

IV



2-मेथिलब्यूटेन (आइसोपेन्टेन)
(क्वथनांक 301K)

V



2, 2-डाइमेथिलप्रोपेन (नियोपेन्टेन)
(क्वथनांक 282.5K)

संरचना I तथा II का अणु सूत्र समान है, किंतु क्वथनांक तथा अन्य गुणधर्म भिन्न हैं। इसी प्रकार संरचनाओं III, IV तथा V के अणु सूत्र समान हैं, किंतु क्वथनांक तथा गुणधर्म भिन्न हैं। संरचना I तथा II ब्यूटेन के समावयव हैं, जबकि संरचना III, IV तथा V पेन्टेन के समावयव हैं। इनके गुणधर्मों में अंतर इनकी संरचनाओं में अंतर के कारण है। अत: इन्हें **'संरचनात्मक समावयव'** (structural isomers) कहना उत्तम रहेगा। संरचना I तथा III में सतत् कार्बन परमाणुओं की शृंखला है, जबकि संरचना II, IV तथा V में शाखित कार्बन शृंखला है। अत: ऐसे संरचनात्मक समावयवी, जो कार्बन परमाणुओं की शृंखला में अंतर के कारण होते हैं, को 'शृंखला समावयव' (chain isomers) कहते हैं। अत: आपने देखा कि C_4H_{10} तथा C_5H_{12} में क्रमश: दो तथा तीन शृंखला समावयव होते हैं।

उदाहरण 13.1

अणुसूत्र C_6H_{14} वाली ऐल्केन के विभिन्न शृंखला-समावयवों की संरचना तथा आई.यू.पी.सी नाम लिखिए।

हल

(i) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
n-हैक्सेन

(i) $CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_2 - CH_3$
2-मेथिलपेन्टेन

(iii) $CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3$
3-मेथिलपेन्टेन

(iv) $CH_3 - CH(CH_3) - CH(CH_3) - CH_3$
2,3-डाइमेथिलब्यूटेन

(v) $CH_3 - C(CH_3)_2 - CH_2 - CH_3$
2,2-डाइमेथिलब्यूटेन

कार्बन परमाणु से जुड़े हुए अन्य कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर कार्बन परमाणुओं को प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°), तृतीयक (3°) तथा चतुष्क (4°) कार्बन परमाणु कहते हैं। कार्बन परमाणु (जो अन्य कार्बन से नहीं जुड़ा हो, जैसे- मेथैन) में अथवा केवल एक कार्बन परमाणु से जुड़ा हो जैसे- एथेन में उसे 'प्राथमिक कार्बन' कहते हैं। अंतिम सिरे वाले परमाणु सदैव प्राथमिक होते हैं। कार्बन परमाणु, जो दो

© NCERT not to be republished

कार्बन परमाणु से जुड़ा हो, उसे 'द्वितीयक' कहते हैं। तृतीयक कार्बन तीन कार्बन परमाणुओं से तथा नियो या चतुष्क कार्बन परमाणु चार अन्य कार्बन परमाणुओं से जुड़े होते हैं। क्या आप संरचनाएँ I से V में 1° 2° 3° तथा 4° कार्बन परमाणुओं की पहचान कर सकते हैं? यदि आप उच्चतर ऐल्केनों की संरचनाएं बनाते रहेंगे, तो कई प्रकार के समावयव प्राप्त होंगे। C_6H_{14} के पाँच, C_7H_{16} के नौ तथा $C_{10}H_{22}$ के 75 समावयव संभव हैं।

संरचना II, IV तथा V में आपने देखा है कि $-CH_3$ समूह कार्बन क्रमांक –2 से जुड़ा है। ऐल्केन के कार्बन परमाणुओं या अन्य वर्गों के यौगिकों में $-CH_3$,$-C_2H_5$,$-C_3H_7$ जैसे

उदाहरण 13.2

C_5H_{11} अणुसूत्र वाले ऐल्किल समूह के विभिन्न समावयवों की संरचनाएँ लिखिए तथा विभिन्न कार्बन श्रृंखला पर –OH जोड़ने से प्राप्त ऐल्कोहॉलों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम बताइए।

एकक 12 में पहले से चर्चित नाम पद्धति के सामान्य नियमों का स्मरण करते हुए प्रतिस्थापित ऐल्केनों के निम्नलिखित उदाहरणों द्वारा नामकरण की अवधारणा को आप भली-भाँति समझ सकेंगे।

हल

<table>
<tr><th>C_5H_{11} समूह की संरचना</th><th>संगत ऐल्कोहॉल</th><th>ऐल्कोहॉल का नाम</th></tr>
<tr><td>(i) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$</td><td>$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$</td><td>पेन्टेन-1-ऑल</td></tr>
<tr><td>(ii) $CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$
│</td><td>$CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$
│
OH</td><td>पेन्टेन-2-ऑल</td></tr>
<tr><td>(iii) $CH_3 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_2$
│</td><td>$CH_3 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_3$
│
OH</td><td>पेन्टेन-3-ऑल</td></tr>
<tr><td>CH_3
│
(iv) $CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 -$</td><td>$CH_3$
│
$CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - OH$</td><td>3- मेथिलब्यूटेन-1-ऑल</td></tr>
<tr><td>CH_3
│
(v) $CH_3 - CH_2 - CH - CH_2 -$</td><td>$CH_3$
│
$CH_3 - CH_2 - CH - CH_2 - OH$</td><td>2- मेथिलब्यूटेन-1-ऑल</td></tr>
<tr><td>CH_3
│
(vi) $CH_3 - C - CH_2 - CH_3$
│</td><td>CH_3
│
$CH_3 - C - CH_2 - CH_3$
│
OH</td><td>2- मेथिलब्यूटेन-2-ऑल</td></tr>
<tr><td>CH_3
│
(vii) $CH_3 - C - CH_2 -$
│
CH_3</td><td>CH_3
│
$CH_3 - C - CH_2OH$
│
CH_3</td><td>2,2-डाइमेथिलप्रोपेन-1-ऑल</td></tr>
<tr><td>CH_3
│ │
(viii) $CH_3 - CH - CH - CH_3$</td><td>CH_3 OH
│ │
$CH_3 - CH - CH - CH_3$</td><td>3- मेथिलब्यूटेन-2-ऑल</td></tr>
</table>

© NCERT not to be republished

समूहों को 'ऐल्किल समूह' कहा जाता है, क्योंकि उन्हें ऐल्केन से हाइड्रोजन परमाणु के विस्थापन द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। ऐल्किल समूह का सामान्य सूत्र C_nH_{2n+1} (एकक-12) है।

यदि दी गई संरचना का सही IUPAC नाम लिखना महत्त्वपूर्ण है, तो IUPAC नाम से सही संरचना कुछ कार्बनिक यौगिकों का नामकरण-सूत्र लिखना भी उतना ही महत्त्वपूर्ण है। इसके लिए सर्वप्रथम जनक ऐल्केन के कार्बन परमाणुओं की दीर्घतम शृंखला को लिखेंगे। तत्पश्चात् उनका अंकन किया जाएगा। जिस कार्बन परमाणु पर प्रतिस्थापी जुड़ा हुआ है तथा अंत में हाइड्रोजन परमाणुओं की यथेष्ट संख्या द्वारा कार्बन परमाणु की संयोजकता को संतुष्ट किया जाएगा।

उदाहरण 13.3

निम्नलिखित यौगिकों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए-

(i) $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_3$

(ii) $(CH_3)_2C(C_2H_5)_2$

(iii) टेट्रा-तृतीयक (टर्शियरी)-ब्यूटिलमेथेन

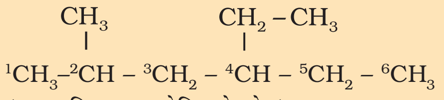
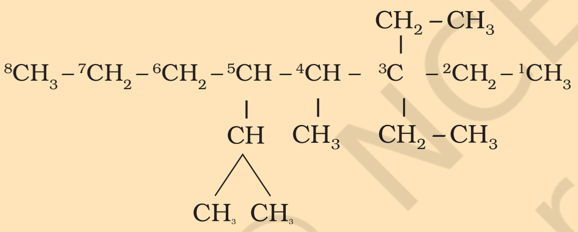
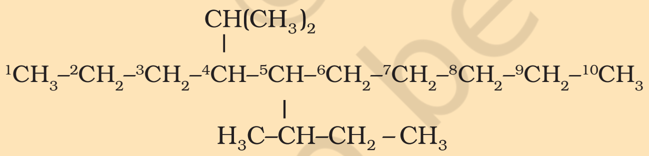
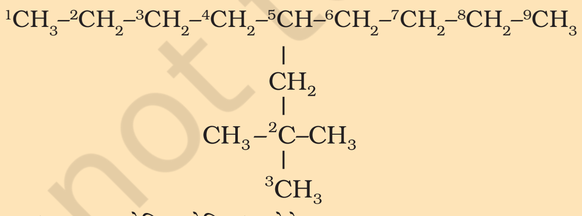
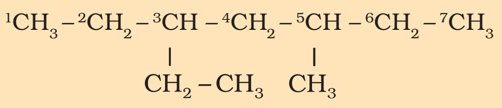
हल

(i) 2, 2, 4, 4-टेट्रामेथिलपेन्टेन

(ii) 3, 3-डाइमेथिलपेन्टेन

(iii) 3, 3-डाइ. तृतीयक (टर्शियरी)-ब्यूटिल-2, 2, 4, 4 -टेट्रामेथिलपेन्टेन

सारणी 13.1: कार्बनिक यौगिकों का नामकरण

संरचना तथा I.U.P.A.C. नाम	टिप्पणियाँ
(क)  (4- एथिल-2- मेथिलहेक्सेन)	न्यूनतम योग तथा वर्णमाला के क्रम में व्यवस्था
(ख)  (3,3-डाइऐथिल -5- आइसोप्रोपिल-4- मेथिलऑक्टेन)	न्यूनतम योग तथा वर्णमाला के क्रम में व्यवस्था
(ग)  (5-द्विती-ब्यूटिल-4-आइसोप्रोपिलडेकेन)	वर्णमाला के क्रम में द्वितीयक (*secondary*) को नहीं माना जाता है; आइसोप्रोपिल को एक शब्द मानते हैं।
(घ)  5-(2,2-डाइमेथिलप्रोपिल) नोनेन	पार्श्व-शृंखला के प्रतिस्थापियों का पुनरांकन
(ङ)  3-एथिल-5-मेथिलहैप्टेन	वर्णमाला के प्राथमिकता क्रम में

© NCERT not to be republished

उदाहरणार्थ–3–एथिल–2, 2–डाइमेथिलपेन्टेन की संरचना को निम्नलिखित पदों के द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है–

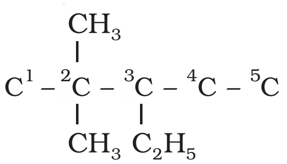
(i) पाँच कार्बन परमाणुओं की श्रृंखला बनाइए–

C-C-C-C-C

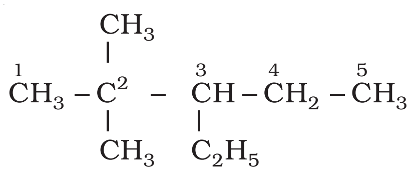
(ii) कार्बन परमाणुओं को अंकन दीजिए–

$C^1–C^2–C^3–C^4–C^5$

(iii) कार्बन–3 पर एक एथिल–समूह तथा कार्बन–2 पर दो मेथिल–समूह जोड़िए–



(iv) प्रत्येक कार्बन परमाणु की संयोजकता को हाइड्रोजन परमाणुओं की आवश्यक संख्या से संतुष्ट कीजिए।



इस प्रकार हम सही संरचना पर पहुँच जाते हैं। यदि आप दिए गए नाम को संरचना–सूत्र में लिखना समझ चुके हैं, तो निम्नलिखित प्रश्नों को हल कीजिए–

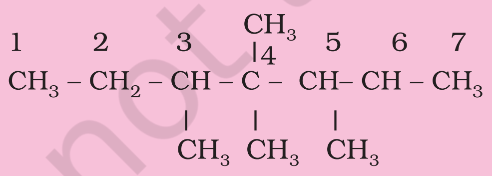
उदाहरण 13.4

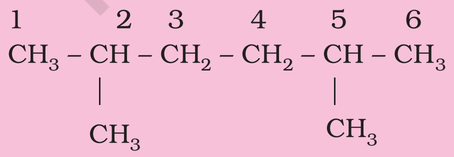
निम्नलिखित यौगिकों के संरचनात्मक सूत्र लिखिए–

(i) 3, 4, 4, 5–टेट्रामेथिलहेप्टेन

(ii) 2,5-डाइमेथिलहेक्सेन

हल

(i) 

(ii) 

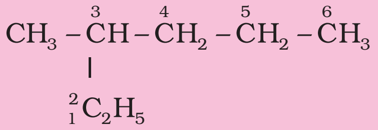
उदाहरण 13.5

निम्नलिखित यौगिकों की संरचनाएँ लिखिए। दिए गए नाम अशुद्ध क्यों हैं? सही आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

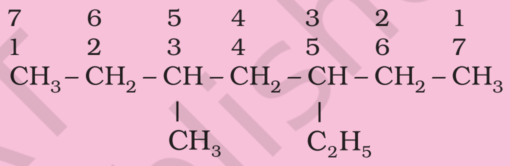
(i) 2-एथिलपेन्टेन

(ii) 5-एथिल-3-मेथिलहेप्टेन

हल

(i) 

इस यौगिक में दीर्घतम श्रृंखला पाँच कार्बन की न होकर छः कार्बन की होती है। अतः सही नाम 3–मेथिलहेक्सेन है।

(ii) 

इस यौगिक में अंकन उस छोर से प्रारंभ करेंगे, जहाँ से ऐथिल समूह को कम अंक मिले। अतः सही नाम 3–ऐथिल– 5–मेथिलहेप्टेन है।

13.2.2 विरचन

ऐल्केन के मुख्य स्रोत पेट्रोलियम तथा प्राकृतिक गैस हैं फिर भी ऐल्केनों को इन विधियों द्वारा बनाया जा सकता है–

1. असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों से–

डाइहाइड्रोजन गैस सूक्ष्म विभाजित उत्प्रेरक (जैसे- प्लैटिनम, पैलेडियम तथा निकेल) की उपस्थिति में एल्कीन के साथ योग कर ऐल्केन बनाती है। इस प्रक्रिया को **हाइड्रोजनीकरण** (Hydrogenation) कहते हैं। ये धातुएं हाइड्रोजन गैस को अपनी सतह पर अधिशोषित करती हैं और हाइड्रोजन–हाइड्रोजन आबंध को सक्रिय करती हैं। प्लैटिनम तथा पैलेडियम, कमरे के ताप पर ही अभिक्रिया को उत्प्रेरित कर देती है, परंतु निकैल उत्प्रेरक के लिए आपेक्षिक रूप से उच्च ताप तथा दाब की आवश्यकता होती है।

$$\underset{\text{एथीन}}{CH_2=CH_2} + H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} \underset{\text{एथेन}}{CH_3-CH_3} \quad (13.1)$$

© NCERT not to be republished

$$CH_3-CH=CH+H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} CH_3-CH_2-CH_3$$
प्रोपीन प्रोपेन (13.2)

$$CH_3-C\equiv C-H+H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} CH_3-CH_2-CH_3$$
प्रोपीन प्रोपेन (13.3)

2. ऐल्किल हैलाइडों से–

(i) ऐल्किल हैलाइडों (फ्लुओराइडों के अलावा) का जिंक तथा तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा अपचयन करने पर ऐल्केन प्राप्त होते हैं।

$$CH_3-Cl+H_2 \xrightarrow{Zn, H^+} CH_4 + Zn^{2+}$$
क्लोरोमेथेन मेथेन (13.4)

$$C_2H_5-Cl+H_2 \xrightarrow{Zn, H^+} C_2H_6+Zn^{2+}$$
क्लोरोएथेन एथेन (13.5)

$$CH_3CH_2CH_2Cl+H_2 \xrightarrow{Zn, H^+} CH_3CH_2CH_3+Zn^{2+}$$
क्लोरोप्रोपेन प्रोपेन (13.6)

(ii) शुष्क ईथरीय विलयन (नमी से मुक्त) में ऐल्किल हैलाइड की सोडियम धातु के साथ अभिक्रिया द्वारा उच्चतर ऐल्केन प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया को **वुट्र्ज अभिक्रिया** (wurtz reaction) कहते हैं। यह सम कार्बन परमाणु संख्या वाली उच्चतर ऐल्केन बनाने के लिए प्रयुक्त की जाती है।

$$CH_3Br+2Na+BrCH_3 \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} CH_3-CH_3+2NaBr$$
ब्रोमोमेथेन एथेन (13.7)

$$C_2H_5Br+2Na+BrC_2H_5 \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} C_2H_5-C_2H_5+2NaBr$$
ब्रोमोएथेन *n*-ब्यूटेन (13.8)

क्या होगा, यदि दो असमान ऐल्किल हैलाइड लेते हैं?

3. कार्बोक्सिलिक अम्लों से–

(i) कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम लवण को सोडा लाइम (सोडियम हाइड्रॉक्साइड एवं कैल्सियम ऑक्साइड के मिश्रण) के साथ गरम करने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल से एक कम कार्बन परमाणु वाले ऐल्केन प्राप्त होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल से कार्बन डाइऑक्साइड के इस विलोपन को **विकार्बोक्सिलीकरण** (decarborytation) कहते हैं।

$$CH_3COO^-Na^+ + NaOH \xrightarrow[\Delta]{CaO} CH_4 + Na_2CO_3$$
सोडियम एथेनोएट

उदाहरण 13.6

प्रोपेन के विरचन के लिए किस अम्ल के सोडियम लवण की आवश्यकता होगी। अभिक्रिया का रासायनिक समीकरण भी लिखिए।

हल

ब्यूटेनोइक अम्ल

$$CH_3CH_2CH_2COO^-Na^+ + NaOH \xrightarrow{CaO} CH_3CH_2CH_3+Na_2CO_3$$

(ii) कोल्बे की विद्युत्-अपघटनीय विधि कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम अथवा पोटैशियम लवणों के जलीय विलयन का विद्युत्-अपघटन करने पर ऐनोड पर सम कार्बन परमाणु संख्या वाले ऐल्केन प्राप्त होते हैं।

$$2CH_3COO^-Na^+ + 2H_2O \xrightarrow{\text{विद्युत्-अपघटन}} CH_3-CH_3 + 2CO_2 + H_2 + 2NaOH \quad (13.9)$$
सोडियम ऐसीटेट

यह अभिक्रिया निम्नलिखित पदों में संपन्न होती है–

(क) $2CH_3COO^-Na^+ \rightleftharpoons 2CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O^- + 2Na^+$

(ख) **एनोड पर–**

$$2CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- \xrightarrow{-2e^-} 2CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\dot{O}: \longrightarrow 2\dot{C}H_3 + 2O_2\uparrow$$
ऐसीटेट आयन ऐसीटेट मुक्त मूलक मेथिल मुक्त मूलक

(ग) $H_3\dot{C}+\dot{C}H_3 \longrightarrow H_3C-CH_3\uparrow$

(घ) **कैथोड पर–**

$$H_2O+e^- \rightarrow {}^-OH+H^\cdot$$
$$2H^\cdot \rightarrow H_2\uparrow$$

मेथेन इस विधि द्वारा नहीं बनाई जा सकती, क्यों?

© NCERT not to be republished

13.2.3 गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म

एल्केन अणुओं में C–C तथा C–H आबंध के सहसंयोजक गुण तथा कार्बन एवं हाइड्रोजन परमाणुओं की विद्युत् ऋणात्मकता में बहुत कम अंतर के कारण लगभग सभी ऐल्केन अध्रुवीय होते हैं। इनके मध्य दुर्बल वान्डरवाल्स बल पाए जाते हैं। दुर्बल बलों के कारण ऐल्केन श्रेणी के प्रथम चार सदस्य C_1 से C_4 तक गैस, C_5 से C_{17} तक द्रव तथा C_{18} या उससे अधिक कार्बन युक्त ऐल्केन 298K पर ठोस होते हैं। ये रंगहीन तथा गंधहीन होते हैं। जल में ऐल्केन की विलेयता के लिए आप क्या सोचते हैं? पेट्रोल, हाइड्रोकार्बन का मिश्रण है, जिसका उपयोग स्वचालित वाहनों में ईंधन के रूप में किया जाता है। पेट्रोल तथा उसके निम्न प्रभाजों का उपयोग कपड़ों से ग्रीस के धब्बे हटाने, उनकी निर्जल धुलाई करने आदि के लिए किया जाता है।

इस प्रेक्षण के आधार पर ग्रीसी पदार्थों की प्रकृति के बारे में आप क्या सोचते हैं? आप सही हैं यदि आप कहते हैं कि ग्रीस (उच्च ऐल्केनों का मिश्रण) अध्रुवीय है अतः यह जल विरोधी प्रकृति का होगा तो विलायकों में पदार्थों की विलेयता के संबंध में सामान्यतः यह देखा गया है कि ध्रुवीय पदार्थ, ध्रुवीय विलायकों जबकि अध्रुवीय पदार्थ अध्रुवीय विलायकों में विलेय होते हैं, अर्थात् "समान समान को घोलता है"।

विभिन्न एल्केनों के क्वथनांक सारणी 13.1 (क) में दिए गए हैं, जिसमें यह स्पष्ट है कि आण्विक द्रव्यमान में वृद्धि के साथ- साथ उनके क्वथनांकों में भी नियत वृद्धि होती है। यह इस तथ्य पर आधारित है कि आण्विक आकार अथवा अणु का पृष्ठीय क्षेत्रफल बढ़ने के साथ-साथ उनमें आंतराण्विक वान्डरवाल्स बल बढ़ते हैं।

पेन्टेन के तीन समावयव ऐल्केनों (पेन्टेन, 2-मेथिल ब्यूटेन तथा 2, 2- डाइमेथिलप्रोपेन) के क्वथनांकों को देखने से यह पता लगता है कि पेन्टेन में पाँच कार्बन परमाणुओं की एक सतत् शृंखला का उच्च क्वथनांक (309.1K) है, जबकि 2.2- डाइमेथिलप्रोपेन 282.5K पर उबलती है। शाखित शृंखलाओं की संख्या के बढ़ने के साथ-साथ अणु की आकृति लगभग गोल हो जाती है, जिससे गोलाकार अणुओं में कम आपसी संपर्क स्थल तथा दुर्बल अंतराण्विक बल होते हैं। इसलिए इनके क्वथनांक कम होते हैं।

रासायनिक गुणधर्म

जैसा पहले बताया जा चुका है– अम्ल, क्षारक, ऑक्सीकारक (ऑक्सीकरण कर्मक) एवं अपचायक (अपचयन कर्मक) पदार्थों के प्रति ऐल्केन सामान्यतः निष्क्रिय होते हैं। विशेष परिस्थितियों में ऐल्केन इन अभिक्रियाओं को प्रदर्शित करता है–

1. प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं

एल्केन के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु हैलोजन, नाइट्रोजन तथा सल्फोनिक अम्ल द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते हैं। उच्च तापक्रम (573-773 K) या सूर्य के विसरित प्रकाश या पराबैगनी विकिरणों की उपस्थिति में हैलोजेनीकरण होता है। कम अणुभार वाले ऐल्केन नाइट्रीकरण तथा सल्फोनीकरण नहीं दर्शाते हैं। वे अभिक्रियाओं, जिनमें ऐल्केनों के हाइड्रोजन परमाणु प्रतिस्थापित हो जाते हैं, को **प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं** कहते हैं। उदाहरणस्वरूप मेथैन का क्लोरीनीकरण नीचे दिया गया है–

हैलोजनीकरण या हेलोजनन

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl \quad (13.10)$$
क्लोरोमेथेन

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2Cl_2 + HCl \quad (13.11)$$
डाइक्लोरोएथेन

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CHCl_3 + HCl \quad (13.12)$$
ट्राइक्लोरोमेथेन

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CCl_4 + HCl \quad (13.13)$$
टेट्राक्लोरोमेथेन

$$CH_3\text{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3\text{–}CH_2Cl + HCl \quad (13.14)$$
क्लोरोएथेन

एल्केनों की हैलोजन के साथ अभिक्रिया की गति का क्रम $F_2 >>> Cl_2 >> Br_2 > I_2$ है। ऐल्केनों के हाइड्रोजन के विस्थापन की दर 3°>2°>1° है। फ्लुओरीनीकरण प्रचंड व अनियंत्रित होता है जबकि आयोडीनीकरण बहुत धीमे होता है। यह एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है। यह अभिक्रिया ऑक्सीकारक (जैसे HIO_3 या HNO_3)की उपस्थिति में होती है।

$$CH_4 + I_2 \rightleftharpoons CH_3I + HI \quad (13.15)$$

$$HIO_3 + 5HI \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \quad (13.16)$$

हैलोजनीकरण मुक्त मूलक शृंखला क्रियाविधि द्वारा इन तीन पदों– प्रारंभन (initiation), संचरण (propagation) तथा समापन (termination) के द्वारा संपन्न होता है।

क्रियाविधि

(i) प्रारंभन– यह अभिक्रिया वायु तथा प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरीन अणु के समअपघटन (homolysis) से प्रारंभ होती है। Cl–Cl आबंध, C-C तथा C-H आबंध की तुलना में दुर्बल है अतः यह आसानी से टूट जाता है।

© NCERT not to be republished

$$Cl{-}Cl \xrightarrow[\text{समांश विदलन}]{h\nu} \dot{C}l + \dot{C}l$$

क्लोरीन मुक्त-मूलक

(ii) संचरण- क्लोरीन मुक्त-मूलक, मेथेन अणु पर आक्रमण करके C-H आबंध को तोड़कर HCl बनाते हुए मेथिल मुक्त मूलक बनाते हैं, जो अभिक्रिया को अग्र दिशा में ले जाते हैं।

(क) $$CH_4 + \dot{C}l \xrightarrow{h\nu} \dot{C}H_3 + H{-}Cl$$

मेथिल मुक्त-मूलक क्लोरीन के दूसरे अणु पर आक्रमण करके CH_3-Cl तथा एक अन्य क्लोरीन मुक्त-मूलक बनाते हैं, जो क्लोरीन अणु के समांशन के कारण बनते हैं।

(ख) $$CH_3Cl + Cl{-}Cl \xrightarrow{h\nu} CH_3{-}Cl + \dot{C}l$$

क्लोरीन मुक्त-मूलक

मेथिल तथा क्लोरीन मुक्त-मूलक, जो उपरोक्त पदों क्रमशः (क) तथा (ख) से प्राप्त होते हैं, पुनः व्यवस्थित होकर शृंखला अभिक्रिया का प्रारंभ करते हैं। संचरण पद (क) एवं (ख) सीधे ही मुख्य उत्पाद देते हैं किंतु अन्य कई संचरण पद संभव हैं ऐसे दो पद निम्नलिखित हैं जो अधिक हैलोजनयुक्त उत्पादों के निर्माण को समझाते हैं।

$$CH_3Cl + \dot{C}l \rightarrow \dot{C}H_2Cl + HCl$$

$$\dot{C}H_2Cl + Cl - Cl \rightarrow CH_2Cl_2 + \dot{C}l$$

(iii) शृंखला समापन- कुछ समय पश्चात् अभिकर्मक की समाप्ति तथा विभिन्न पार्श्व अभिक्रियाओं के कारण अभिक्रिया समाप्त हो जाती है।

विभिन्न संभावित शृंखला समापन पद निम्नलिखित हैं:

(क) $\dot{C}l + \dot{C}l \rightarrow Cl{-}Cl$

(ख) $H_3\dot{C} + \dot{C}H_3 \rightarrow H_3C{-}CH_3$

(ग) $H_3\dot{C} + \dot{C}l \rightarrow H_3C{-}Cl$

यद्यपि पद (ग) में CH_3-Cl एक उत्पाद बनता है, किंतु ऐसा होने में मुक्त मूलकों की कमी हो जाती है।

मेथेन के क्लोरीनीकरण के दौरान एथेन का उपोत्पाद (byproduct) के रूप में बनने के कारण को उपरोक्त क्रियाविधि द्वारा समझा जा सकता है।

2. दहन

ऐल्केन वायु तथा डाइऑक्सीजन की उपस्थिति में गरम करने पर पूर्णतः ऑक्सीकृत होकर कार्बन डाइऑक्साइड और जल बनाते हैं तथा साथ ही अधिक मात्रा में ऊष्मा निकलती है।

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l); \quad -\Delta_cH^\ominus = -890\ kJ\ mol^{-1} \qquad (13.17)$$

$$C_4H_{10}(g) + 13/2\ O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l); \quad -\Delta_cH^\ominus = -2875.84\ kJ\ mol^{-1} \qquad (13.18)$$

सारणी 13.1 (क) ऐल्केनों के क्वथनांकों एवं गलनांकों में परिवर्तन

आण्विक सूत्र	नाम	अणु भार (u)	क्वथनांक (K)	गलनांक (K)
CH_4	मेथेन	16	111.0	90.5
C_2H_6	एथेन	30	184.4	101.0
C_3H_8	प्रोपेन	44	230.9	85.3
C_4H_{10}	ब्यूटेन	58	272.4	134.6
C_4H_{10}	2.मेथिलप्रोपेन	58	261.0	114.7
C_5H_{12}	पेन्टेन	72	309.1	143.3
C_5H_{12}	2.मेथिलब्यूटेन	72	300.9	113.1
C_5H_{12}	2, 2-डाइमेथिलप्रोपेन	72	282.5	256.4
C_6H_{14}	हेक्सेन	86	341.9	178.5
C_7H_{16}	हेप्टेन	100	371.4	182.4
C_8H_{18}	ऑक्टेन	114	398.7	216.2
C_9H_{20}	नोनेन	128	423.8	222.0
$C_{10}H_{22}$	डेकेन	142	447.1	243.3
$C_{20}H_{42}$	आइकोसेन	282	615.0	236.2

© NCERT not to be republished

किसी ऐल्केन के लिए सामान्य दहन अभिक्रिया निम्नलिखित होती है–

$$C_nH_{2n+2}+\left(\frac{3n+1}{2}\right)O_2 \longrightarrow nCO_2+(n+1)H_2O \quad (13.19)$$

अधिक मात्रा में ऊष्मा निकलने के कारण ऐल्केनों को ईंधन के रूप में काम में लेते हैं।

ऐल्केनों का अपर्याप्त वायु तथा डाइऑक्सीजन द्वारा अपूर्ण दहन से कार्बन कज्जल (Black) बनता है, जिसका उपयोग स्याही, मुद्रण स्याही के काले वर्णक (pigments) एवं पूरक (filler) के रूप में होता है।

$$CH_4(g)+O_2(g) \xrightarrow{\text{अपूर्ण दहन}} C(s)+2H_2O(l) \quad (13.20)$$

3. नियंत्रित ऑक्सीकरण

उच्च दाब, डाइऑक्सीजन तथा वायु के सतत् प्रवाह के साथ उपयुक्त उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्केनों को गरम करने पर कई प्रकार के ऑक्सीकारक उत्पाद बनते हैं।

i) $$2CH_4+O_2 \xrightarrow{Cu/523K/100\ \text{वायु}} \underset{\text{मेथेनॉल}}{2CH_3OH} \quad (13.21)$$

ii) $$CH_4+O_2 \xrightarrow[\Delta]{Mo_2O_3} \underset{\text{मेथेनॉल}}{HCHO}+H_2O \quad (13.22)$$

iii) $$2CH_3CH_3+3O_2 \xrightarrow[\Delta]{(CH_3COO)_2Mn} \underset{\text{एथेनॉइक अम्ल}}{2CH_3COOH}+2H_2O \quad (13.23)$$

(iv) साधारणतः ऐल्केनों का ऑक्सीकरण नहीं होता, किंतु तृतीयक हाइड्रोजन (H) परमाणु वाले ऐल्केन पोटैशियम परमैंगनेट से ऑक्सीकृत होकर संगत ऐल्कोहॉल देते हैं।

$$\underset{\text{2–मेथिलप्रोपेन}}{(CH_3)_3CH} \xrightarrow[\text{ऑक्सीकरण}]{KMnO_4} \underset{\text{2–मेथिलप्रोपेन–2–ऑल}}{(CH_3)_3COH} \quad (13.24)$$

4. समावयवीकरण या समावयवन

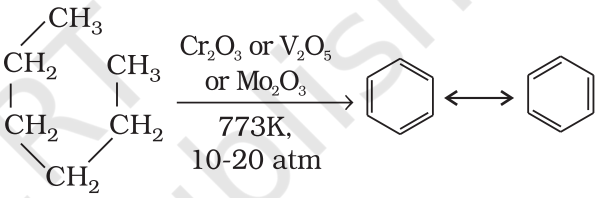
n– ऐल्केन को निर्जल ऐलुमीनियम क्लोराइड तथा हाइड्रोजन क्लोराइड गैस की उपस्थिति में गरम करने पर वे उनके शाखित शृंखला वाले ऐल्केनों में समावयवीकृत हो जाते हैं। मुख्य उत्पाद नीचे दिए गए हैं तथा अन्य अल्प उत्पाद के बनने की संभावना भी होती है, जिसे आप सोच सकते हैं। अल्प उत्पादों का वर्णन समान्यत कार्बनिक अभिक्रियाओं में नहीं किया जाता है।

$$\underset{n\text{-हेक्सेन}}{CH_3(CH_2)_4CH_3} \xrightarrow{\text{निर्जल } AlCl_3/HCl}$$

$$\underset{\text{2–मेथिलपेन्टेन}}{CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H–(CH_2)_2–CH_3} + \underset{\text{3–मेथिलपेन्टेन}}{CH_3CH_2–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H–CH_2–CH_3} \quad (13.25)$$

5. ऐरोमैटीकरण या ऐरोमैटन

छः या छः से अधिक कार्बन परमाणु वाले n– ऐल्केन ऐलुमिना आधारित वैनेडियम, मालिब्डेनम तथा क्रोमियम के ऑक्साइड की उपस्थिति में 773K तथा 10 से 20 वायुमंडलीय दाब पर गरम करने से विहाइड्रोजनीकृत होकर बेन्जीन या उसके सजातीय व्युत्पन्न में चक्रीकृत हो जाते हैं। इस अभिक्रिया को ऐरोमैटीकरण (Aromatization) या पुनर्संभवन (Reforming) कहते हैं।



(13.26)

टॉलूईन, बेन्जीन का मेथिल व्युत्पन्न है। टॉलूईन के विरचन के लिए आप कौन सी ऐल्केन सुझाएंगे।

6. भाप के साथ अभिक्रिया

मेथेन भाप के साथ निकैल उत्प्रेरक की उपस्थिति में 1273K पर गरम करने पर कार्बन मोनोऑक्साइड तथा डाइहाइड्रोजन देती है। यह विधि डाइहॉइड्रोजन के औद्योगिक उत्पादन में अपनाई जाती है।

$$CH_4+H_2O \xrightarrow[\Delta]{Ni} CO+3H_2 \quad (13.27)$$

7. ताप-अपघटन

उच्चतर ऐल्केन उच्च ताप पर गरम करने पर निम्नतर ऐल्केनों या एल्कीनों में अपघटित हो जाते हैं। ऊष्मा के अनुप्रयोग से छोटे विखंड बनने की ऐसी अपघटनी अभिक्रिया को ताप-अपघटन (pyrolysis) या भंजन (cracking) कहते हैं।

$$C_6H_{14} \xrightarrow{773K} \begin{cases} C_6H_{12} + H_2 \\ C_4H_8 + C_2H_6 \\ C_3H_6 + C_2H_4 + CH_4 \end{cases} \quad (13.28)$$

एल्केनों का भंजन एक मुक्त-मूलक अभिक्रिया मानी जाती है। किरोसिन तेल या पेट्रोल से प्राप्त तेल गैस या पेट्रोल

© NCERT not to be republished

गैस बनाने में भंजन के सिद्धांत का उपयोग होता है। उदाहरणस्वरूप डोडेकेन (जो किरोसिन तेल का घटक है) को 973K पर प्लैटिनम, पैलेडियम अथवा निकैल की उपस्थिति में गरम करने पर हेप्टेन तथा पेन्टीन का मिश्रण प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{डोडेकेन}}{C_{12}H_{26}} \xrightarrow[\text{Pt/Pd/Ni}]{973K} \underset{\text{हेप्टेन}}{C_7H_{16}} + \underset{\text{पेन्टीन}}{C_5H_{10}} + \text{अन्य उत्पाद} \quad (13.29)$$

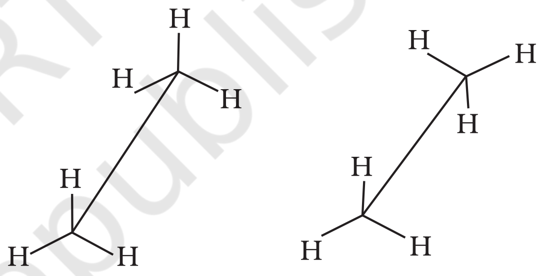
13.2.4 संरूपण

ऐल्केनों में कार्बन–कार्बन सिग्मा (σ) आबंध होता है। कार्बन–कार्बन (C–C) आबंध के अंतरनाभिकीय अक्ष के चारों ओर सिग्मा आण्विक कक्षक के इलेक्ट्रॉन का वितरण सममित होता है। इस कारण C–C एकल आबंध के चारों ओर मुक्त घूर्णन होता है। इस घूर्णन के कारण त्रिविम में अणुओं के विभिन्न त्रिविमीय विन्यास होते हैं। फलत: विभिन्न समावयव एक–दूसरे में परिवर्तित हो सकते हैं। ऐसे परमाणुओं की त्रिविम व्यवस्थाएँ (जो C–C एकल आबंध के घूर्णन के कारण एक–दूसरे में परिवर्तित हो जाती हैं) संरूपण, **संरूपणीय समावयव** या **घूर्णी** (Rotamers) कहलाती हैं। अत: C–C एकल आबंध के घूर्णन के कारण ऐल्केन में असंख्य संरूपण संभव है। यद्यपि यह ध्यान रहे कि C–C एकल आबंध का घूर्णन पूर्णत: मुक्त नहीं होता है। यह प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रिया के कारण होता है। यह 1 से 20 $kJmol^{-1}$ तक ऊर्जा द्वारा बाधित है। निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं के मध्य इस क्षीण बल को **मरोड़ी विकृति** (torsional strain) कहते हैं।

एथेन के संरूपण : एथेन अणु में कार्बन–कार्बन एकल आबंध होता है, जिसमें प्रत्येक कार्बन परमाणु पर तीन हाइड्रोजन परमाणु जुड़े रहते हैं। एथेन के बॉल एवं स्टिक मॉडल को लेकर यदि हम एक कार्बन को स्थिर रखकर दूसरे कार्बन परमाणु को C–C अक्ष पर घूर्णन कराएं, तो एक कार्बन परमाणु के हाइड्रोजन दूसरे कार्बन परमाणु के हाइड्रोजन के संदर्भ में असंख्य त्रिविमीय व्यवस्था प्रदर्शित करते हैं। इन्हें **संरूपणीय समावयव (संरूपण)** कहते हैं। अत: ऐथेन के असंख्य संरूपण होते हैं। हालाँकि इनमें से दो संरूपण चरम होते हैं। एक रूप में दोनों कार्बन के हाइड्रोजन परमाणु एक–दूसरे के अधिक पास हो जाते हैं। उसे **ग्रस्त** (Eclipsed) रूप कहते हैं। दूसरे रूप में, हाइड्रोजन परमाणु दूसरे कार्बन के हाइड्रोजन परमाणुओं से अधिकतम दूरी पर होते हैं। उन्हें **सांतरित** (staggered) रूप कहते हैं। इनके अलावा कोई भी मध्यवर्ती संरूपण विषमतलीय (skew) संरूपण कहलाता है। यह ध्यान रहे कि सभी संरूपणों में आबंध कोण तथा आबंध लंबाई समान रहती है। ग्रस्त तथा सांतरित तथा संरूपणों को **सॉहार्स** तथा **न्यूमैन प्रक्षेप** (Newmen projection) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

1. सॉहार्स प्रक्षेप

इस प्रक्षेपण में अणु को आण्विक अक्ष की दिशा में देखा जाता है। कागज पर केंद्रीय C–C आबंध को दिखाने के लिए दाईं या बाईं ओर झुकी हुई एक सीधी रेखा खींची जाती है। इस रेखा को कुछ लंबा बनाया जाता है। आगे वाले कार्बन को नीचे बाईं ओर तथा पीछे वाले कार्बन को ऊपर दाईं ओर से प्रदर्शित करते हैं। प्रत्येक कार्बन से संलग्न तीन हाइड्रोजन परमाणुओं को तीन रेखाएँ खींचकर दिखाया जाता है। ये रेखाएँ एक–दूसरे से 120° का कोण बनाकर झुकी होती हैं। एथेन के ग्रस्त एवं सांतरित सॉहार्स प्रक्षेप चित्र 13.2 में दर्शाए गए हैं।

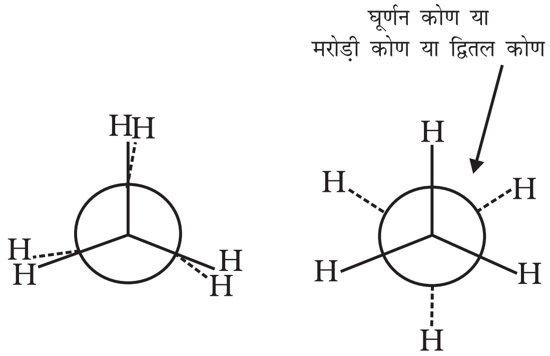


(i) ग्रस्त प्रक्षेप (ii) सांतरित प्रक्षेप

चित्र 13.2 एथेन के साहार्स प्रक्षेप

2. न्यूमैन प्रक्षेप

इस प्रक्षेपण में अणु को सामने से देखा जाता है। आँख के पास वाले कार्बन को एक बिंदु द्वारा दिखाया जाता है और उससे जुड़े तीन हाइड्रोजन परमाणुओं को 120° कोण पर खींची तीन



(i) ग्रस्त (ii) सांतरित

चित्र 13.3 एथेन के न्यूमैन प्रक्षेप

© NCERT not to be republished

रेखाओं के सिरों पर लिखकर प्रदर्शित किया जाता है। पीछे (आँख से दूर) वाले कार्बन को एक वृत्त द्वारा दर्शाते हैं तथा इसमें आबंधित हाइड्रोजन परमाणुओं को वृत्त की परिधि से परस्पर 120° के कोण पर स्थित तीन छोटी रेखाओं से जुड़े हुए दिखाया जाता है। एथेन के न्यूमैन प्रक्षेपण चित्र 13.3 में दिखाए गए हैं।

संरूपणों का आपेक्षिक स्थायित्व : जैसा पहले बताया जा चुका है, एथेन के सांतरित रूप में कार्बन-हाइड्रोजन आबंध के इलेक्ट्रॉन अभ्र एक-दूसरे से अधिकतम दूरी पर होते हैं। अतः उनमें न्यूनतम प्रतिकर्षण बल न्यूनतम ऊर्जा तथा अणु का अधिकतम स्थायित्व होता है। दूसरी ओर, जब सांतरित को ग्रस्त रूप में परिवर्तित करते हैं, तब कार्बन-हाइड्रोजन आबंध के इलेक्ट्रॉन अभ्र एक-दूसरे के इतने निकट होते हैं कि उनके इलेक्ट्रॉन अभ्रों के मध्य प्रतिकर्षण बढ़ जाता है। इस बढ़े हुए प्रतिकर्षी बल को दूर करने के लिए अणु में कुछ अधिक ऊर्जा निहित होती है। इसलिए इसका स्थायित्व कम हो जाता है। जैसा पहले बताया जा चुका है, इलेक्ट्रॉन अभ्र के मध्य प्रतिकर्षी अन्योन्य क्रिया, जो संरूपण के स्थायित्व को प्रभावित करती है, को **मरोड़ी विकृति** कहते हैं। मरोड़ी विकृति का परिणाम C–C एकल आबंध के घूर्णन कोण पर निर्भर करता है। इस कोण को **द्वितल कोण** या **मरोड़ी कोण** भी कहते हैं। एथेन के सभी संरूपणों में मरोड़ी कोण सांतरित रूप में न्यूनतम तथा ग्रस्त रूप में अधिकतम होता है। अतः सांतरित संरूपण, ग्रस्त प्रक्षेप की तुलना में अधिक स्थायी होता है। परिणामतः अणु अधिकतर सांतरित संरूपण में रहते हैं अथवा हम कह सकते हैं कि यह इनका अधिमत संरूपण है। अतः यह निष्कर्ष निकाला जाता है कि एथेन में C–C (आबंध) का घूर्णन पूर्णतः मुक्त नहीं है। दो चरम रूपों के मध्य ऊर्जा का अंतर 12.5 kJ mol^{-1} है, जो बहुत कम है। सामान्य ताप पर अंतराण्विक संघट्यों (Collisions) के द्वारा एथेन अणु में तापीय तथा गतिज ऊर्जा होती है, जो 12.5 kJ mol^{-1} के ऊर्जा-अवरोध को पार करने में सक्षम होती है। अतः एथेन में कार्बन-कार्बन एकल आबंध का घूर्णन सभी प्रायोगिक कार्य के लिए लगभग मुक्त है। एथेन के संरूपणों को पृथक् तथा वियोजित करना संभव नहीं है।

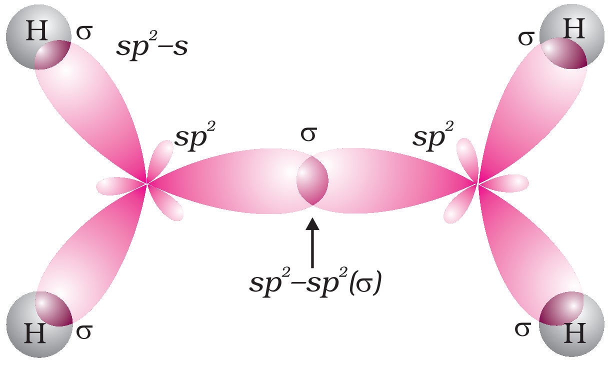
13.3 एल्कीन

एल्कीन द्विआबंधयुक्त असंतृप्त हाइड्रोकार्बन होते हैं। एल्कीनों का सामान्य सूत्र क्या होना चाहिए? अगर एल्कीन में दो कार्बन परमाणुओं के मध्य एक द्विआबंध उपस्थित है, तो उनमें ऐल्केन से दो हाइड्रोजन परमाणु कम होने चाहिए। इस प्रकार एल्कीनों का सामान्य सूत्र C_nH_{2n} होना चाहिए। एल्कीनों के प्रथम सदस्य एथिलीन अथवा एथीन (C_2H_4) की अभिक्रिया क्लोरीन से कराने पर तैलीय द्रव प्राप्त होता है। अतः एल्कीनों को **ओलीफीन** (तैलीय यौगिक बनाने वाले) भी कहते हैं।

13.3.1 द्विआबंध की संरचना

एल्कीनों में C = C द्विआबंध है, जिसमें एक प्रबल सिग्मा (σ) आबंध (बंध एंथैल्पी लगभग 397 $kJmol^{-1}$ है) होता है, जो दो कार्बन परमाणुओं के sp^2 संकरित कक्षकों के सम्मुख अतिव्यापन से बनता है। इसमें दो कार्बन परमाणुओं के 2p असंकरित कक्षकों के संपार्श्विक अतिव्यापन करने पर एक दुर्बल पाई (π) बंध, (बंध एन्थैल्पी 284 kJ mol^{-1} है) बनता है।

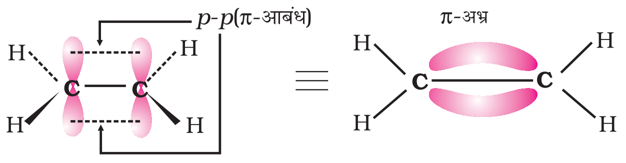
C–C एकल आबंध लंबाई (1.54 pm) की तुलना में C = C द्विआबंध लंबाई (1.34 pm) छोटी होती है। आपने पूर्व में अध्ययन किया है कि पाई (π) आबंध दो p कक्षकों के दुर्बल अतिव्यापन के कारण दुर्बल होते हैं। अतः पाई (π) आबंध वाले एल्कीनों को **दुर्बल बंधित गतिशील इलेक्ट्रॉनों का स्रोत** कहा जाता है। अतः एल्कीनों पर उन अभिकर्मकों अथवा यौगिकों, जो इलेक्ट्रॉन की खोज में हों, का आक्रमण आसानी से हो जाता है। ऐसे अभिकर्मकों को **इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक** कहते हैं। दुर्बल π आबंध की उपस्थिति एल्कीन अणुओं को ऐल्केन की तुलना में अस्थायी बनाती है। अतः एल्कीन इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मकों के साथ संयुक्त होकर एकल आबंध-युक्त यौगिक बनाते हैं। C–C द्विआबंध की सामर्थ्य (बंध एंथैल्पी, 681 kJ mol^{-1}) एथेन के कार्बन-कार्बन एकल आबंध (आबंध एंथैल्पी, 348 kJ mol^{-1}) की तुलना में अधिक होती है। एथीन अणु का कक्षक आरेख चित्र-संख्या 13.4 तथा 13.5 में दर्शाया गया है।



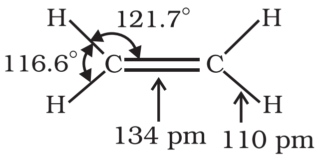
चित्र 13.4 एथीन का कक्षीय आरेख केवल σ बंधों को चित्रित करते हुए

13.3.2 नाम-पद्धति

एल्कीनों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम पद्धति के लिए द्विआबंध युक्त दीर्घतम कार्बन परमाणुओं की श्रृंखला में, अनुलग्न 'ऐन' के स्थान पर अनुलग्न 'ईन' (ene) का प्रयोग किया जाता है। स्मरण रहे कि एल्कीन श्रेणी का प्रथम सदस्य है: CH_2



(क) (ख)



(ग)

चित्र 13.5 एथीन का कक्षीय आरेख (क) π आबंध बनना (ख) π–अभ्र का बनना तथा (ग) आबंध कोण तथा आबंध लंबाई

(C_nH_{2n} में n को 1 द्वारा प्रतिस्थापित करने पर), जिसे **मेथेन** कहते हैं। इसकी आयु अल्प होती है। जैसा पहले प्रदर्शित किया गया है, एल्कीन श्रेणी के प्रथम स्थायी सदस्य C_2H_4 को **एथिलीन** (सामान्य नाम) या **एथीन** (आई.यू.पी.ए.सी. नाम) कहते हैं। कुछ एल्कीनों सदस्यों के आई.यू.पी.ए.सी नाम नीचे दिए गए हैं–

संरचना	**IUPAC नाम**
$CH_3-CH=CH_2$	प्रोपीन
$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	ब्यूट – 1 - ईन
$CH_3-CH=CH-CH_3$	ब्यूट – 2 - ईन
$CH_2=CH-CH=CH_2$	ब्यूट – 1, 3 - डाइईन
$CH_2=C(CH_3)-CH_3$	2–मेथिलप्रोप–1–ईन
$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{4}{C}H_3$	3–मेथिलब्यूट–1–ईन

उदाहरण 13.7

निम्नलिखित यौगिकों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए–

(i) $(CH_3)_2CH-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH(C_2H_5)-CH_3$

(ii)

(iii) $CH_2=C(CH_2CH_2CH_3)_2$

(iv) $CH_3CH_2CH_2CH_2$ तथा CH_2CH_3 युक्त: $CH_3-CH(CH_2CH_2CH_2CH_3)-CH=C(CH_2CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

हल

(i) 2, 8–डाइमेथिलडेका–3, 6–डाईन

(ii) 1, 3, 5, 7 – ऑक्टाटेट्राईन

(iii) 2–*n*–प्रोपिलपेन्ट–1– ईन

(iv) 4–एथिल–2,6–डाइमेथिल–डेक–4–ईन

उदाहरण 13.8 ऊपर दी गईं संरचनाओं (i-iv) में सिग्मा (σ) तथा पाई (π) आबंधों की संख्या का परिकलन कीजिए।

हल

(i) σ बंध : 33, π बंध : 2

(ii) σ बंध : 17, π बंध : 4

(iii) σ बंध : 23, π बंध : 1

(iv) σ बंध : 41, π बंध : 1

13.3.3 समावयवता

एल्कीनों द्वारा संरचनात्मक एवं ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित की जाती है।

संरचनात्मक समावयवता– एल्केनों की भाँति एथीन (C_2H_4) तथा प्रोपीन (C_3H_6) में केवल एक ही संरचना होती है, किंतु प्रोपीन से उच्चतर एल्कीनों में भिन्न संरचनाएं होती हैं।

C_4H_8 अणुसूत्र वाली एल्कीन को तीन प्रकार से लिख सकते हैं।

$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$

I. ब्यूट–1–ईन

© NCERT not to be republished

1 2 3 4
$CH_3 - CH = CH - CH_3$

II. ब्यूट-2-ईन

1 2 3
$CH_2 = C - CH_3$
|
CH_3

III. 2-मेथिलप्रोप-1-ईन

संरचना I एवं III तथा II एवं III शृंखला समावयवता के उदाहरण हैं, जबकि संरचना I एवं II स्थिति समावयव हैं।

उदाहरण 13.9

C_5H_{10} के संगत एल्कीनों के विभिन्न संरचनात्मक समावयवियों के संरचना-सूत्र एवं आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

हल

(क) $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$
पेन्ट-1-ईन

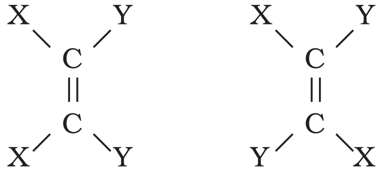
(ख) $CH_3 - CH=CH - CH_2 - CH_3$
पेन्ट-2-ईन

(ग) $CH_3 - C = CH - CH_3$
|
CH_3
2-मेथिलब्यूट-2-ईन

(घ) $CH_3 - CH - CH = CH_2$
|
CH_3
3-मेथिलब्यूट-1-ईन

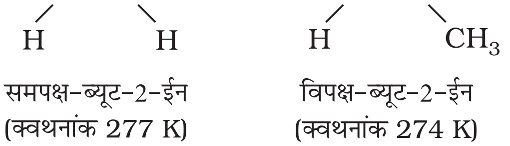
(ङ) $CH_2 = C - CH_2 - CH_3$
|
CH_3
2-मेथिलब्यूट-1-ईन

ज्यामितीय समावयवता : द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं की बची हुई दो संयोजकताओं को दो परमाणु या समूह जुड़कर संतुष्ट करते हैं। अगर प्रत्येक कार्बन से जुड़े दो परमाणु या समूह भिन्न-भिन्न हैं तो इसे YXC=CXY द्वारा प्रदर्शित करते हैं। ऐसी संरचनाओं को दिक् में इस प्रकार प्रदर्शित किया जाता है–



(क) (ख)

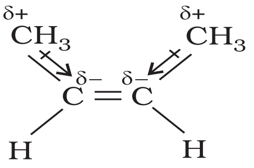
संरचना 'क' में एक समान दो परमाणुओं (दोनों X या दोनों Y) द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं के एक ही ओर स्थित होते हैं। संरचना 'ख' में दोनों X अथवा दोनों Y द्विआबंध कार्बन की दूसरी तरफ या द्विआबंधित कार्बन परमाणु के विपरीत स्थित होते हैं, जो विभिन्न ज्यामिति समावयवता दर्शाते हैं, जिसका दिक् में परमाणु या समूहों की भिन्न स्थितियों के कारण विन्यास भिन्न होता है। अतः ये **त्रिविम समावयवी** (stereoisomer) हैं। इनकी समान ज्यामिति तब होती है, जब द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं या समूहों का घूर्णन हो सकता है, किंतु C=C द्विआबंध में मुक्त घूर्णन नहीं होता। यह प्रतिबंधित होता है। इस तथ्य को समझने के लिए दो सख्त कार्डबोर्ड के टुकड़े लीजिए और दो कीलों की सहायता से उन्हें संलग्न कर दीजिए। एक कार्डबोर्ड को हाथ से पकड़कर दूसरे कार्डबोर्ड को घूर्णित करने का प्रयास कीजिए। क्या वास्तव में आप दूसरे कार्ड-बोर्ड का घूर्णन कर सकते हैं? नहीं, क्योंकि घूर्णन प्रतिबंधित हैं। अतः परमाणुओं अथवा समूहों के द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं के मध्य प्रतिबंधित घूर्णन के कारण यौगिकों द्वारा भिन्न ज्यामितियाँ प्रदर्शित की जाती हैं। इस प्रकार के **त्रिविम समावयव**, जिसमें दो समान परमाणु या समूह एक ही ओर स्थित हों, उन्हें **समपक्ष** (cis) कहा जाता है, जबकि दूसरे समावयवी, जिसमें दो समान परमाणु या समूह विपरीत ओर स्थित हों, **विपक्ष** (trans) **समावयव** कहलाते हैं। इसलिए दिक् में समपक्ष तथा विपक्ष समावयवों की संरचना समान होती है, किंतु विन्यास भिन्न होता है। दिक् में परमाणुओं या समूहों की भिन्न व्यवस्थाओं के कारण ये समावयवी उनके गुणों (जैसे–गलनांक, क्वथनांक द्विध्रुव आघूर्ण, विलेयता आदि) में भिन्नता दर्शाते हैं। ब्यूट-2-ईन की ज्यामितीय समावयवता अथवा समपक्ष-विपक्ष समावयवता को निम्नलिखित संरचना द्वारा प्रदर्शित किया जाता है–



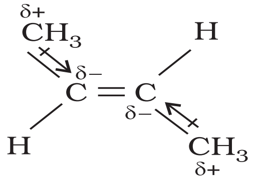
समपक्ष-ब्यूट-2-ईन (क्वथनांक 277 K)   विपक्ष-ब्यूट-2-ईन (क्वथनांक 274 K)

© NCERT not to be republished

एल्कीन का समपक्ष रूप विपक्ष की तुलना में अधिक ध्रुवीय होता है। उदाहरणस्वरूप—समपक्ष ब्यूट-2-ईन का द्विध्रुव आघूर्ण 0.350 डिबाई है, जबकि विपक्ष ब्यूट-2-ईन का लगभग शून्य होता है। अत: विपक्ष ब्यूट-2-ईन अध्रुवीय है। इन दोनों रूपों की निम्नांकित विभिन्न ज्यामितियों को बनाने से यह पाया गया है कि विपक्ष-ब्यूट-2-ईन के दोनों मेथिल समूह, जो विपरीत दिशाओं में होते हैं, प्रत्येक C-CH_3 आबंध के कारण ध्रुवणता को नष्ट करके विपक्ष रूप को इस प्रकार अध्रुवीय बनाते हैं–



समपक्ष-ब्यूट-2-ईन
(μ= 0.35D)



विपक्ष-ब्यूट-2-ईन
(μ= 0)

ठोसों में विपक्ष समावयवियों के गलनांक समपक्ष समावयवियों की तुलना में अधिक होते हैं।

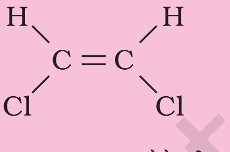
ज्यामितीय या समपक्ष (Cis) विपक्ष (Trans) समावयवता, XYC=CXZ तथा XYC=CZW प्रकार की एल्कीनों द्वारा भी प्रदर्शित की जाती है।

उदाहरण 13.10

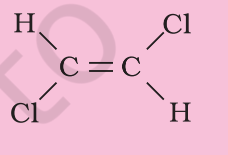
निम्नलिखित यौगिकों के समपक्ष (cis) तथा विपक्ष (trans) समावयव बनाइए और उनके आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

हल

(i)

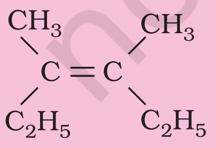


समपक्ष-1, 2-डाइक्लोरोएथीन

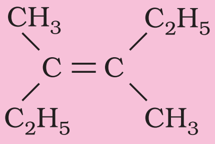


विपक्ष-1, 2-डाइक्लोरोएथीन

(ii)



समपक्ष-3, 4-डाइमेथिल हेक्स-3-ईन



विपक्ष-3, 4-डाइमेथिल हेक्स-3-ईन

उदाहरण 13.11

निम्नलिखित में से कौन से यौगिक समपक्ष-विपक्ष समावयवता प्रदर्शित करते हैं?

(i) $(CH_3)_2C = CH - C_2H_5$

(ii) $CH_2 = CBr_2$

(iii) $C_6H_5CH = CH - CH_3$

(iv) $CH_3CH = CCl\ CH_3$

हल

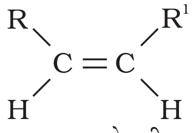
यौगिक iii तथा iv

13.3.4 विरचन

1. **एल्काइनों से :** एल्काइनों के डाइहाइड्रोजन की परिकलित मात्रा के साथ पैलेडिकृत चारकोल की उपस्थिति में जिसे सल्फर जैसे विषाक्त यौगिकों द्वारा आंशिक निष्क्रिय किया गया हो तो इसके आंशिक अपचयन पर एल्कीन प्राप्त होते हैं। आंशिक रूप से निष्क्रिय पैलेडिकृत चारकोल को **लिंडलार अभिकर्मक** (Lindlar's catalyst) कहते हैं। इस प्रकार प्राप्त एल्कीनों की समपक्ष ज्यामिती होती है। एल्काइनों के सोडियम तथा द्रव अमोनिया के साथ अपचयन करने पर विपक्ष समावयव वाले एल्कीन बनते हैं।

(i) $RC \equiv CR_1 + H_2 \xrightarrow{Pd/C}$

ऐल्कीन

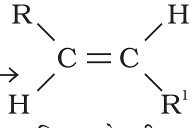


समपक्ष ऐल्कीन

(13.30)

(ii) $RC \equiv CR_1 + H_2 \xrightarrow{Na/\text{द्रव } NH_3}$

ऐल्कीन



विपक्ष ऐल्कीन

(13.31)

(iii) $CH \equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pd/C} CH_2 = CH_2$ (13.32)

एथाइन एथीन

(iv) $CH_3 - C \equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pd/C} CH_3 - CH = CH_2$

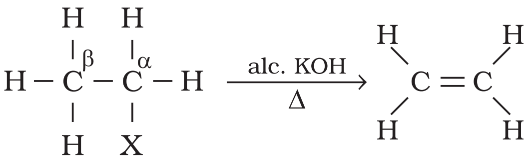
प्रोपाइन प्रोपीन

(13.33)

© NCERT not to be republished

क्या इस प्रकार प्राप्त प्रोपीन ज्यामिती समावयवता प्रदर्शित करेगी? अपने उत्तर की पुष्टि के लिए कारण खोजिए।

2. **ऐल्किल हैलाइडों से :** ऐल्किल हैलाइड (R-X) को ऐल्कोहॉली पोटाश (जैसे–ऐथेनॉल में विलेय पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड) की उपस्थिति में गरम करने पर हैलोजेन अम्ल के अणु के विलोचन पर एल्कीन बनते हैं। इस अभिक्रिया को **विहाइड्रोहैलोजनीकरण** (या विहाइड्रोहैलोजनन) कहते हैं, जिसमें हैलोजन अम्ल का विलोपन होता है। यह एक β– विलोपन अभिक्रिया का उदाहरण है। चूँकि β– कार्बन परमाणु (जिस कार्बन से हैलोजन परमाणु जुड़ा हो, उसके अगले कार्बन परमाणु) से हाइड्रोजन का विलोपन होता है।



(X = Cl, Br, I)

(13.34)

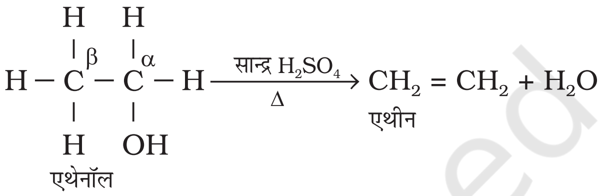
हैलोजन परमाणु की प्रकृति तथा ऐल्किल समूह ही अभिक्रिया की दर निर्धारित करते हैं। ऐसा देखा गया है कि हैलोजन परमाणु के लिए दर निम्न इस प्रकार हैं– आयोडीन > ब्रोमीन > क्लोरीन, जबकि ऐल्किल समूहों के लिए यह हैं– 3° > 2°>1°.

3. **सन्निध डाइहैलाइडों से :** डाइहैलाइड, जिनमें दो निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर दो हैलोजन परमाणु उपस्थित हों, **सन्निध डाइहैलाइड** कहलाते हैं। सन्निध डाइहैलाइड ज़िंक धातु से अभिक्रिया करके ZnX_2 अणु का विलोपन करके एल्कीन देते हैं। इस अभिक्रिया को **विहैलोजनीकरण** या विहैलोजनन कहते हैं।

$$CH_2Br-CH_2Br+Zn \longrightarrow CH_2=CH_2+ZnBr_2 \quad (13.35)$$

$$CH_3CHBr-CH_2Br+Zn \longrightarrow CH_3CH=CH_2+ZnBr_2 \quad (13.36)$$

4. **ऐल्कोहॉलों के अम्लीय निर्जलन से :** आपने एकक-12 में विभिन्न सजातीय श्रेणियों की नामकरण पद्धति का अध्ययन किया है। ऐल्कोहॉल ऐल्केन के हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न होते हैं। इन्हें R–OH से प्रदर्शित करते हैं, जहाँ $R=C_nH_{2n+1}$ है। ऐल्कोहॉलों को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर जल के एक अणु का विलोपन होता है। फलतः ऐल्कीन बनती हैं। चूँकि अम्ल की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल अणु से जल का एक अणु विलोपित होता है, अतः इस अभिक्रिया को **ऐल्कोहॉलों का अम्लीय निर्जलीकरण** कहते हैं। यह β– विलोपन अभिक्रिया का उदाहरण है, क्योंकि इसमें –OH समूह, β– कार्बन परमाणु से एक हाइड्रोजन परमाणु हटाता है।



(13.37)

13.3.5 गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म

ध्रुवीय प्रकृति में अंतर के अलावा एल्कीन भौतिक गुणधर्मों में ऐल्केन से समानता दर्शाती है। प्रथम तीन सदस्य 'गैस', अगले चौदह सदस्य 'द्रव' तथा उससे अधिक कार्बन संख्या वाली सदस्य 'ठोस' होते हैं। एथीन रंगहीन तथा हलकी मधुर सुगंध वाली गैस है। अन्य सभी एल्कीन रंगहीन तथा सुगंधित, जल में अविलेय, परंतु कार्बनिक विलायकों जैसे–बेन्जीन, पेट्रोलियम ईथर में विलेय होती हैं। आकार में वृद्धि होने के साथ-साथ इसके क्वथनांक में क्रमागत वृद्धि होती है, जिसमें प्रत्येक CH_2 समूह बढ़ने पर क्वथनांक में 20 से 30 K तक की वृद्धि होती है। ऐल्केनों के समान सीधी श्रृंखला वाले एल्कीनों का क्वथनांक समावयवी शाखित श्रृंखला वाले एल्कीनों की तुलना में उच्च होता है।

रासायनिक गुणधर्म

एल्कीन क्षीण बंधित π इलेक्ट्रॉनों के स्रोत होते हैं। इसलिए ये योगज अभिक्रियाएं दर्शाते हैं, जिनमें इलेक्ट्रॉनस्नेही C=C द्विबंध पर जुड़कर योगात्मक उत्पाद बनाते हैं। कुछ अभिकर्मकों के साथ क्रिया मुक्त-मूलक क्रियाविधि द्वारा भी होती है। एल्कीन कुछ विशेष परिस्थितियों में मुक्त-मूलक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं प्रदर्शित करती हैं। एल्कीन में ऑक्सीकरण तथा ओजोनी अपघटन अभिक्रियाएं प्रमुख हैं। एल्कीन की विभिन्न अभिक्रियाओं का संक्षिप्त विवरण इस प्रकार है–

1. **डाइहाइड्रोजन का संयोजन–** एल्कीन सूक्ष्म पिसे हुए निकैल, पैलेडियम अथवा प्लैटिनम की उपस्थिति में

© NCERT not to be republished

डाइहाइड्रोजन गैस के एक अणु के योग से ऐल्केन बनाती हैं (13.2.2)।

2. **हैलोजन का संयोजन–** एल्कीन से संयुक्त होकर हैलोजन जैसे ब्रोमीन या क्लोरीन **सन्निध डाइहैलाइड** देते हैं, हालाँकि आयोडीन सामान्य परिस्थितियों में योगज अभिक्रिया प्रदर्शित नहीं करती। ब्रोमीन द्रव का लाल-नारंगी रंग असंतृप्त स्थान पर ब्रोमीन के जुड़ने के पश्चात् लुप्त हो जाता है। इस अभिक्रिया का उपयोग असंतृप्तता के परीक्षण के लिए होता है। एल्कीन पर हैलोजन का योग इलेक्ट्रॉनस्नेही (इलेक्ट्रॉनरागी) योगज अभिक्रिया का उदाहरण है, जिसमें चक्रीय हैलोनियम आयन का निर्माण सम्मिलित होता है। इसका अध्ययन आप उच्च कक्षा में करेंगे।

(i) $\underset{\text{एथीन}}{CH_2=CH_2} + Br-Br \xrightarrow{CCl_4} \underset{Br\quad\ Br}{CH_2-CH_2}$

1, 2–डाइब्रोमोप्रोपेन

(13.38)

(ii) $\underset{\text{प्रोपीन}}{CH_3-CH=CH_2} + Cl-Cl \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{CH}-\underset{Cl}{CH_2}$

1, 2–डाइक्लोरोप्रोपेन

(13.39)

3. हाइड्रोजन हैलाइडों का संयोजन– हाइड्रोजन हैलाइड, HCl, HBr, Hl एल्कीनों से संयुक्त होकर ऐल्किल हैलाइड बनाते हैं। हाइड्रोजन हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है: HI > HBr > HCl। एल्कीनों में हैलोजन के योग के समान हाइड्रोजन हैलाइड का योग भी इलेक्ट्रॉनस्नेही योगज अभिक्रिया का उदाहरण है। इसे हम सममित तथा असममित एल्कीनों की योगज अभिक्रियाओं से स्पष्ट करेंगे।

सममित एल्कीनों में HBr की योगज अभिक्रिया–सममित एल्कीनों में (जब द्विआबंध पर समान समूह जुड़े हुए हों) HBr की योगज अभिक्रियाएं इलेक्ट्रॉनस्नेही योगज क्रियाविधि से संपन्न होती हैं।

$CH_2=CH_2+H-Br \longrightarrow CH_3-CH_2-Br$ (13.40)

$CH_3-CH=CH-CH_3+HBr \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{Br}{CH}CH_3$

(13.41)

असममित एल्कीनों पर HBr का योगज (मार्कोनीकॉफ नियम)

प्रोपीन पर HBr का संकलन कैसे होगा? इसमें दो संभावित उत्पाद I तथा II हो सकते हैं।

$CH_3-CH=CH_2+H-Br \longrightarrow$
I $CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3$ (2-ब्रोमोप्रोपेन)
II $CH_3-CH_2-CH_2-Br$ (1-ब्रोमोप्रोपेन)

(13.42)

रूसी रसायनविद् मार्कोनीकॉफ ने सन् 1869 में इन अभिक्रियाओं का व्यापक अध्ययन करने के पश्चात् एक नियम प्रतिपादित किया, जिसे **मार्कोनीकॉफ का नियम** कहते हैं। इस नियम के अनुसार, योज्य (वह अभिकर्मक, जिसका संकलन हो रहा है) का अधिक ऋणात्मक भाग उस कार्बन पर संयुक्त होता है, जिस पर हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या कम हो। अतः इस नियम के अनुसार उत्पाद (I) 2- ब्रोमोप्रोपेन अपेक्षित है। वास्तविक व्यवहार में यह अभिक्रिया का मुख्य उत्पाद है। अतः मार्कोनीकॉफ नियम के व्यापकीकरण को अभिक्रिया की क्रियाविधि से अच्छी तरह समझा जा सकता है।

क्रियाविधि

हाइड्रोजन ब्रोमाइड इलेक्ट्रॉनस्नेही H^+ देता है, जो द्विआबंध पर आक्रमण करके नीचे दिए गए कार्बधनायन (Carbocation) बनाता है–

$H_3\overset{3}{C}-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2 + H-Br \xrightarrow{H^+}$

$\underset{(\text{क})}{H_3C-CH_2-\overset{+}{C}H_2} + Br^- \qquad \underset{(\text{ख})}{H_3C-\overset{+}{C}H-CH_3} + Br^-$

यहाँ 'क' कम स्थायी प्राथमिक कार्बधनायन है जबकि 'ख' अधिक स्थायी द्वितीयक कार्बधनायन है।

(i) द्वितीयक कार्बधनायन, (ख) प्राथमिक कार्बधनायन (क) की तुलना में अधिक स्थायी होता है। अतः द्वितीयक कार्बधनायन प्रधान रूप से बनेगा, क्योंकि यह शीघ्र निर्मित होता है।

(ii) कार्बधनायन (ख) में Br^- के आक्रमण से उत्पाद इस प्रकार बनता है–

© NCERT not to be republished

$$Br^- + H_3C{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 \longrightarrow H_3C{-}\underset{\displaystyle Br}{CH}{-}CH_3$$

2– ब्रोमोप्रोपेन (मुख्य उत्पाद)

प्रति मार्कोनीकॉफ़ योगज अथवा परॉक्साइड प्रभाव अथवा खराश प्रभाव– परॉक्साइड की उपस्थिति में असममित एल्कीनों (जैसे– प्रोपीन) से HBr का संयोजन प्रति मार्कोनीकॉफ नियम से होता है। ऐसा केवल HBr के साथ होता है, HCl एवं HI के साथ नहीं। इस योगज अभिक्रिया का अध्ययन एम. एस. खराश तथा एफ.आर. मेयो द्वारा सन् 1933 में शिकागो विश्वविद्यालय में किया गया। अत: इस अभिक्रिया को **परॉक्साइड** या **खराश प्रभाव** (Kharach effect) या **योगज अभिक्रिया का प्रति मार्कोनीकॉफ नियम** कहते हैं।

$$CH_3-CH=CH_2+HBr \xrightarrow{(C_6H_5CO)_2O_2} CH_3-CH_2-CH_2Br$$

1– ब्रोमोप्रोपेन 2– ब्रोमोप्रोपेन (13.43)

परॉक्साइड प्रभाव, मुक्त-मूलक श्रृंखला क्रियाविधि द्वारा होता है, जिसकी क्रियाविधि नीचे दी गई है।

(i) $$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow{\text{समांशन}} 2C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}\!: \rightarrow 2\dot{C}_6H_5+2CO_2$$

बेंजॉयल परॉक्साइड

(ii) $$\dot{C}_6H_5+H-Br \xrightarrow{\text{समांशन}} C_6H_6+\dot{B}r$$

(iii) $$CH_3-CH=CH_2 + \dot{B}r \xrightarrow{\text{समांशन}}$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{CH}-\dot{C}H_2 \qquad CH_3-\dot{C}H-CH_2-Br$$

(क) कम स्थायी प्राथमिक मुक्त-मूलक

(ख) अधिक स्थायी द्वितीयक मुक्त-मूलक

(iv) $$CH_3-\dot{C}H-CH_2Br + H-Br \xrightarrow{\text{समांशन}} CH_3-CH_2-CH_2Br+\dot{B}r$$

(मुख्य उत्पाद)

(v) $$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{CH}-\dot{C}H_2 + H-Br \xrightarrow{\text{समांशन}} CH_3-\underset{\displaystyle Br}{CH}-CH_3+\dot{B}r$$

(अल्प उत्पाद)

उपरोक्त क्रिया (iii) से प्राप्त द्वितीयक मुक्त-मूलक प्राथमिक मुक्त-मूलक की तुलना में अधिक स्थायी होता है, जिसके कारण 1-ब्रोमोप्रोपेन मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है। यह ध्यान रखने योग्य बात है कि परॉक्साइड प्रभाव HCl तथा HI के संकलन में प्रदर्शित नहीं होता है। यह इस तथ्य पर आधारित है कि HCl का आबंध ($430.5\ kJ\ mol^{-1}$), H-Br के आबंध ($363.7\ kJ\ mol^{-1}$) की तुलना में प्रबल होता है। जो C_6H_5 मुक्त-मूलक द्वारा विदलित नहीं हो पाता। यद्यपि HI ($296.8\ kJ\ mol^{-1}$) का आबंध दुर्बल होता है, परंतु आयोडीन मुक्त-मूलक द्विआबंध पर जुड़ने की बजाय आपस में संयुक्त होकर आयोडीन अणु बनाते हैं।

उदाहरण 13.12

हेक्स-1-ईन की HBr के साथ संकलन अभिक्रिया से प्राप्त उत्पादों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम दीजिए।

(i) परॉक्साइड की अनुपस्थिति में (ii) परॉक्साइड की उपस्थिति में।

हल

(i) $$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3+H-Br \xrightarrow{\text{परॉक्साइड अनुपस्थित}} CH_3-\underset{\displaystyle Br}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

हेक्स-1-ईन → 2-ब्रोमोहेक्सेन

(ii) $$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3+H-Br \xrightarrow{\text{परॉक्साइड उपस्थित}} \underset{\displaystyle Br}{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

1-ब्रोमोहेक्सेन

4. सल्फ्यूरिक अम्ल का संयोजन– एल्कीनों की ठंडे सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल से क्रिया मार्कोनीकॉफ नियम के अनुसार होती है तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही योगज अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट बनते हैं।

© NCERT not to be republished

$$CH_2 = CH_2 + H - O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} - O - H \longrightarrow CH_3 - CH_2 - OSO_2 - OH \text{ अथवा } C_2H_5HSO_4$$

एथिल हाइड्रोफन सल्फेट

(13.44)

$$CH_3 - CH = CH_2 + HOSO_2OH \longrightarrow CH_3 - \underset{\underset{OSO_2OH}{|}}{CH} - CH_3$$

प्रोपिल हाइड्रोजन सल्फेट

(13.45)

5. जल का संयोजन– एल्कीन, सांद्र सल्फ़्यूरिक अम्ल की कुछ बूँदों की उपस्थिति में जल के साथ मार्कोनीकॉफ नियमानुसार अभिक्रिया करके ऐल्कोहॉल बनाते हैं।

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C} - CH_3$$

2–मेथिलप्रोपीन → 2–मेथिलप्रोपेन–2–ऑल

(13.46)

6. ऑक्सीकरण– एल्कीन ठंडे, तनु, जलीय पोटैशियम परमैंगनेट, विलयन (बेयर अभिकर्मक) के साथ अभिक्रिया करके संनिध ग्लाइकॉल बनाती हैं। पोटैशियम परमैंगनेट विलयन का विरंजीकरण असंतृप्तता का परीक्षण है।

$$CH_2 = CH_2 + H_2O + O \xrightarrow[273\ K]{\text{तनु } KMnO_4} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$$

एथेन–1, 2 डाइऑल (ग्लाइकॉल)

(13.47)

$$CH_3 - CH = CH_2 + H_2O + O \xrightarrow[273\ K]{\text{तनु } KMnO_4} CH_3CH(OH)CH_2OH$$

प्रोपेन–1, 2–डाइऑल

(13.48)

अम्लीय पोटैशियम परमैंगनेट अथवा अम्लीय पोटैशियम डाइक्रोमेट, एल्कीन को कीटोन और अम्ल में ऑक्सीकृत करते हैं। उत्पाद की प्रकृति, एल्कीन की प्रकृति तथा प्रायोगिक परिस्थितियों पर निर्भर करती है।

$$(CH_3)_2C = CH_2 \xrightarrow{KMnO_4/H^+} (CH_3)_2C = O + CO_2 + H_2O$$

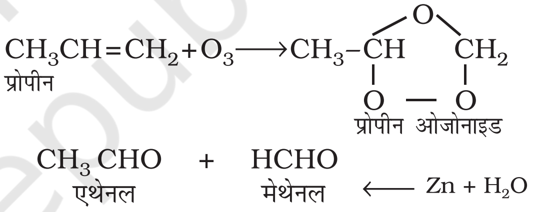
2–मेथिनप्रोपीन → प्रोपेनोन

$$CH_3 - CH = CH - CH_3 \xrightarrow{KMnO_4/H^+} 2CH_3COOH$$

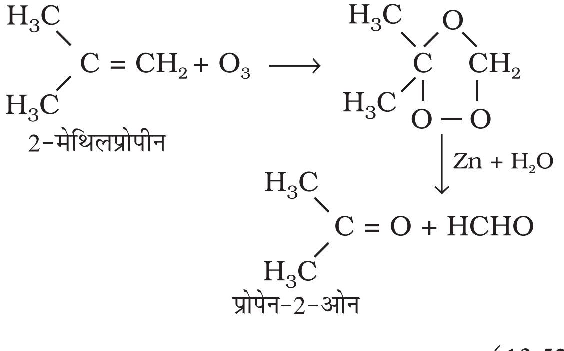
ब्यूट–2–ईन → एथेनोइक अम्ल

(13.50)

7. ओजोनी अपघटन– ओजोनी अपघटन में एल्कीन O_3 का संकलन कर ओजोनाइड बनाते हैं और Zn-H_2O के द्वारा ओजोनाइड का विदलन छोटे अणुओं में हो जाता है। यह अभिक्रिया एल्कीन तथा अन्य असंतृप्त यौगिकों में द्विआबंध की स्थिति निश्चित करने के लिए उपयोग में आती है।



(13.51)



(13.52)

8. बहुलकीकरण– आप पॉलिथीन की थैलियों तथा पॉलिथीन शीट से परिचित होंगे। अधिक संख्या में एथीन अणुओं का उच्च ताप, उच्च दाब तथा उत्प्रेरक की उपस्थिति में संकलन करने से पॉलिथीन प्राप्त होती है। इस प्रकार प्राप्त बृहद् अणु **बहुलक** कहलाते हैं। इस अभिक्रिया को **'बहुलकीकरण'** या **'बहुलकन'** कहते हैं। सरल यौगिक, जिनसे बहुलक प्राप्त होते हैं, **एकलक** कहलाते हैं।

© NCERT not to be republished

$$n(CH_2=CH_2) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{\text{उच्चताप/दाब}} (-CH_2-CH_2-)_n \quad (13.53)$$

पॉलिथीन

अन्य एल्कीन भी बहुलकीकरण अभिक्रिया प्रदर्शित करती हैं।

$$n(CH_3-CH=CH_2) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{\text{उच्चताप/दाब}} CH_3(-CH-CH_2-)_n$$

पॉलीप्रोपीन

(13.54)

बहुलकों का उपयोग प्लास्टिक के थैले, निष्पीडित बोतल, रेफ्रिजरेटर डिश, खिलौने, पाइप, रेडियो तथा टी.वी. कैबिनेट आदि के निर्माण में किया जाता है। पॉलिप्रोपीन का उपयोग दूध के कैरेट, प्लास्टिक की बाल्टियाँ तथा अन्य संचलित (Moulded) वस्तुओं के उत्पादन के लिए किया जाता है, हालाँकि अब पॉलिथीन तथा पॉलिप्रोपीन का बृहत् उपयोग हमारे लिए एक चिंता का विषय बन गया है।

13.4 एल्काइन

एल्कीन की तरह एल्काइन भी असंतृप्त हाइड्रोकार्बन हैं। इनमें दो कार्बन परमाणुओं के मध्य एक त्रिआबंध होता है। ऐल्केन तथा एल्कीन की तुलना में, एल्काइन में हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या कम होती है। इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n-2} है। एल्काइन श्रेणी का प्रथम स्थायी सदस्य एथाइन है, जो **ऐसीटिलीन** नाम से प्रचलित है। ऐसीटिलीन का उपयोग आर्क वल्डिंग के लिए ऑक्सीऐसीटिलीन ज्वाला के रूप में होता है, जो ऑक्सीजन गैस तथा ऐसीटिलीन को मिश्रित करने से बनती है। एल्काइन कई कार्बनिक यौगिकों के लिए प्रारंभिक पदार्थ है। अतः इस श्रेणी के कार्बनिक यौगिकों का अध्ययन रुचिकर है।

13.4.1 नामपद्धति तथा समावयवता

सामान्य पद्धति में एल्काइन ऐसीटिलीन के व्युत्पन्न के नाम से जाने जाते हैं। आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति में संगत ऐल्केन में अनुलग्न 'ऐन' का 'आइन' द्वारा प्रतिस्थापन करके एल्काइन को संगत ऐल्केन के व्युत्पन्न नाम से जाना जाता है। त्रिआबंध की स्थिति प्रथम त्रि-आबंधित कार्बन से इंगित की जाती है। एल्काइन श्रेणी के कुछ सदस्यों के सामान्य तथा आई.यू.पी.ए.सी. नाम सारणी 13.2 में दिए गए हैं।

जैसा आपने पहले पढ़ा है, एथाइन तथा प्रोपाइन अणुओं की केवल एक ही संरचना होती है, किंतु ब्यूटाइन में दो संरचनाएँ संभावित हैं– (1) ब्यूट-1-आइन (2) ब्यूट-2-आइन। चूँकि दोनों यौगिक त्रि-आबंध की स्थिति के कारण संरचना में भिन्न है। अतः ये समावयव **स्थिति समावयव** कहलाते हैं। आप कितने प्रकार से अगले सजात की संरचना को बना सकते हैं? अर्थात् अगला एल्काइन (जिसका अणुसूत्र C_5H_8 है) के पाँच कार्बन परमाणुओं को सतत् शृंखला तथा पार्श्व शृंखला के रूप में व्यवस्थित करने पर निम्नलिखित संरचनाएँ संभव हैं–

संरचना	IUPAC नाम
I. $\overset{1}{H}\overset{}{C}\equiv\overset{2}{C}-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$	पेन्ट-1-आइन
II. $H_3\overset{1}{C}-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$	पेन्ट-2-आइन
III. $H_3\overset{4}{C}-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{C}H$	3-मेथिलब्यूट-1-आइन

संरचना-सूत्र I एवं II स्थिति समावयव तथा संरचना सूत्र I एवं III अथवा II एवं III शृंखला समावयव के उदाहरण हैं

उदाहरण 13.13

एल्काइन श्रेणी के पाँचवें सदस्य के विभिन्न समावयवों की संरचना एवं आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए। विभिन्न समावयवी युग्म किस प्रकार की समावयवता दर्शाते हैं?

हल

एल्काइन श्रेणी के पाँचवे सदस्य का अणुसूत्र C_6H_{10} होता है इसके संभावित समवयव इस प्रकार है–

(क) $HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
हेक्स-1-आइन

(ख) $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$
हेक्स-2-आइन

(ग) $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$
हेक्स-3-आइन

सारणी 13.2 एल्काइन C_nH_{2n-2} श्रेणी के सामान्य तथा I.U.P.A.C नाम

n का मान	सूत्र	संरचना-सूत्र	सामान्य नाम	IUPAC नाम
2	C_2H_2	$HC\equiv CH$	ऐसीटिलीन	एथाइन
3	C_3H_4	$CH_3-C\equiv CH$	मेथिल ऐसीटिलीन	प्रोपाइन
4	C_4H_6	$CH_3CH_2C\equiv CH$	एथिल ऐसीटिलीन	ब्यूट-1-आइन
4	C_4H_6	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	डाइमेथिल ऐसीटिलीन	ब्यूट-2-आइन

© NCERT not to be republished

(घ) $HC{\equiv}C{-}CH{-}CH_2{-}CH_3$
        |
        CH_3

3-मेथिलपेन्ट-1-आइन

(ङ) $HC \equiv C - CH_2 - CH - CH_3$
                    |
                    CH_3

4-मेथिलपेन्ट-1-आइन

(च) $CH_3 - C \equiv C - CH - CH_3$
              |
              CH_3

4-मेथिलपेन्ट-2-आइन

            CH_3
            |
(छ) $HC \equiv C - C - CH_3$
            |
            CH_3

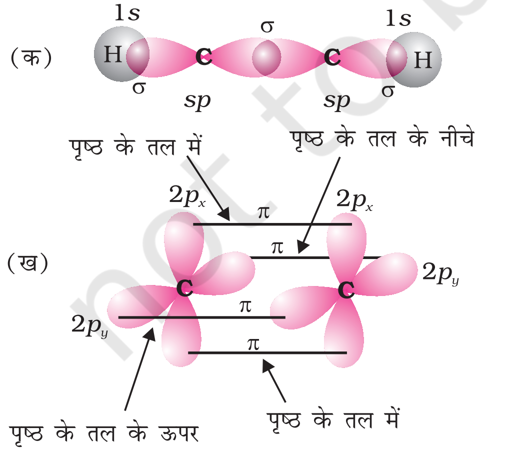
3, 3-डाइमेथिलब्यूट-1-आइन

उपरोक्त समावयव-शृंखला समावयवता एवं स्थिति समावयवता के उदाहरण हैं।

13.4.2 त्रि-आबंध की संरचना

एथाइन, एल्काइन श्रेणी का सरलतम अणु है। एथाइन की संरचना चित्र 13.6 में दर्शायी गई है।

एथाइन के प्रत्येक कार्बन परमाणु के साथ दो *sp* संकरित कक्षकों के समअक्षीय अतिव्यापन से कार्बन-कार्बन सिग्माआबंध बनता है। प्रत्येक कार्बन परमाणु का शेष *sp* संकरित कक्षक अंतरनाभिकीय अक्ष के सापेक्ष हाइड्रोजन परमाणु के 1s कक्षक के साथ अतिव्यापन करके, दो C-H सिग्मा आबंध बनाते हैं,



चित्र 13.6 आबंध कोण तथा आबंध लंबाई दर्शाता एथाइन का कक्षीय आरेख (क) σ अतिव्यापन (ख) π अतिव्यापन

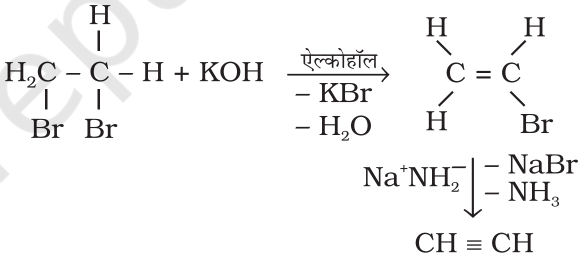
H-C-C आबंध कोण 180° का होता है। प्रत्येक कार्बन परमाणु के पास C-C आबंध तथा तल के लंबवत् असंकरित *p*-कक्षक होते हैं। एक कार्बन परमाणु का 2*p* कक्षक दूसरे के समांतर होता है, जो समपार्श्विक अतिव्यापन करके दो कार्बन परमाणुओं के मध्य दो (पाई) बंध बनाते हैं। अतः एथाइन अणु में एक C-C (सिग्मा) आबंध दो C-H सिग्मा आबंध तथा दो C-C (पाई) आबंध होते हैं।

C≡C की आबंध सामर्थ्य बंध एंथैल्पी 823 kJ mol^{-1} है, जो C=C द्विआबंध बंध ऐंथैल्पी 681 kJ mol^{-1} और C-C एकल आबंध बंध एंथैल्पी 348 kJ mol^{-1} अधिक होती है। C≡C की त्रिआबंध लंबाई (120pm), C=C द्विआबंध (134 pm) तथा C-C एकल आबंध (154 pm) तुलना में छोटी होती है। अक्षों पर दो कार्बन परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन अभ्र अंतरानाभिकीय सममित बेलनाकार स्थिति में होते हैं। एथाइन एक रेखीय अणु है।

13.4.3 विरचन

1. कैल्सियम कार्बाइड से–

जल के साथ कैल्सियम कार्बाइड की अभिक्रिया पर औद्योगिक रूप से एथाइन बनाई जाती है। कोक तथा बिना बुझे चूने को



गरम करके कैल्सियम कार्बाइड बनाया जाता है। चूना पत्थर से निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा बिना बुझा चूना प्राप्त होता है–

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2 \qquad (13.55)$$

$$CaO + 3C \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{कैल्सियम कार्बाइड}}{CaC_2} + CO \qquad (13.56)$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 \qquad (13.57)$$

2. सन्निध डाइहैलाइडों से–

सन्निध डाइहैलाइडों की अभिक्रिया ऐल्कोहॉली पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड से कराने पर इनका विहाइड्रोहैलोजनीकरण होता है। हाइड्रोजन हैलाइड के एक अणु विलोपित करने से ऐल्किनाइल हैलाइड प्राप्त होता है, जो सोडामाइड के साथ उपचार कराने पर एल्काइन देते हैं।

© NCERT not to be republished

13.4.4 गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म

एल्काइनों के भौतिक गुण, एल्कीनों तथा ऐल्केनों के समान होते हैं। प्रथम तीन सदस्य गैस, अगले आठ सदस्य द्रव तथा शेष उच्चतर सदस्य ठोस होते हैं। समस्त एल्काइन रंगहीन होते हैं। एथाइन की आभिलाक्षणिक गंध होती है। इसके अन्य सदस्य गंध हीन होते हैं। एल्काइन दुर्बल ध्रुवीय, जल से हलके तथा जल में अमिश्रणीय होते हैं, परंतु कार्बनिक विलायकों जैसे–ईथर, कार्बनटेट्राक्लोराइड और बेन्जीन में विलेय होते हैं। इनके गलनांक, क्वथनांक तथा घनत्व अणुभार के साथ बढ़ते हैं।

रासायनिक गुणधर्म

एल्काइन सामान्यतया अम्लीय प्रकृति, योगात्मक तथा बहुलकीकरण अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करती है, वे इस प्रकार हैं–

(क) एल्काइन का अम्लीय गुण– सोडियम धातु या सोडामाइड ($NaNH_2$) प्रबल क्षारक होते हैं। ये एथाइन के साथ अभिक्रिया करके डाइहाइड्रोजन मुक्त कर सोडियम ऐसीटिलाइड बनाते हैं। इस प्रकार की अभिक्रयाएँ एथीन तथा एथेन प्रदर्शित नहीं करते। यह परीक्षण एथीन तथा ऐथेन की तुलना में एथाइन की अम्लीय प्रकृति को इंगित करता है। ऐसा क्यों है? क्या इसकी संरचना तथा संकरण के कारण होता है? आप यह अध्ययन कर चुके हैं कि एथाइन में हाइड्रोजन परमाणु *sp* संकरित कार्बन परमाणु से, एथीन में sp^2 संकरित कार्बन परमाणु से तथा एथेन में sp^3 संकरित कार्बन परमाणु से जुड़ा रहता है। एथाइन के *sp* संकरित कक्षक में अधिकतम s गुण (50%) के कारण उसमें उच्च विद्युत्ऋणात्मकता होती है। अत: ये एथाइन में C-H आबंध के साझा इलेक्ट्रॉनों को, एथीन में कार्बन के sp^2 संकरित कक्षक तथा एथेन में कार्बन के sp^3 संकरित कक्षकों की तुलना में अपनी ओर अधिक आकर्षित करेंगे, जिससे एथेन तथा एथीन की तुलना में एथाइन में हाइड्रोजन परमाणु प्रोटॉन के रूप में आसानी से विलोपित हो जाएँगे। अत: त्रिआबंधित कार्बन परमाणु से जुड़े हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय प्रकृति के होते हैं।

$$HC \equiv CH + Na \rightarrow \underset{\text{सोडियम ऐथेनाइड}}{HC \equiv C^-Na^+} + \tfrac{1}{2}H_2 \qquad (13.59)$$

$$HC \equiv C^-Na^+ + Na \rightarrow \underset{\text{डाइसोडियम ऐथेनाइड}}{Na^+C^- \equiv C^-Na^+} + \tfrac{1}{2}H_2 \qquad (13.60)$$

$$CH_3 - C \equiv C - H + Na^+NH_2^- \rightarrow \underset{\text{सोडियम प्रोपिनाइड}}{CH_3 - C \equiv C^-Na^+} + NH_3 \qquad (13.61)$$

यह ध्यान रखने योग्य बात है कि त्रिआबंध से जुड़े हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय होते हैं, परंतु एल्काइन के समस्त हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय नहीं होते। उपर्युक्त अभिक्रियाएँ एल्कीन तथा ऐल्केन प्रदर्शित नहीं करते हैं। यह परीक्षण एल्काइन, एल्कीन तथा ऐल्केन में विभेद करने हेतु प्रयुक्त किया जाता है। ब्यूट-1-आइन तथा ब्यूट-2-आइन की उपरोक्त अभिक्रिया कराने पर क्या होगा? ऐल्केन, एल्कीन तथा एल्काइन निम्नलिखित क्रम में अम्लीय प्रकृति दर्शाते हैं–

(i) $HC \equiv CH > H_2C = CH_2 > CH_3 - CH_3$

(ii) $HC \equiv CH > CH_3 - C \equiv CH >> CH_3 - C \equiv C - CH_3$

(ख) योगज अभिक्रिया– एल्काइनों में त्रिआबंध होता है। अत: यह डाइहाइड्रोजन, हैलोजन, हाइड्रोजन हैलाइड आदि के दो अणुओं से योग करते हैं। योगज उत्पाद निम्नलिखित पदों में बनता है–

$$-C \equiv C- + H-Z \xrightarrow{H^+} \underset{\text{वाइनिलिक धनायन}}{-\overset{H}{\overset{|}{C}} = \overset{\oplus}{C}-} + :\bar{Z} \longrightarrow -\overset{H}{\overset{|}{C}} = \overset{Z}{\overset{|}{C}}-$$

बना हुआ योगज उत्पाद सामान्यतया वाइनिलिक धनायन के स्थायित्व पर निर्भर करता है। असममित एल्काइनों में योगज मार्कोनीकॉफ नियम के अनुसार होता है। एल्काइनों में अधिकतर अभिक्रियाएं इलेक्ट्रॉनस्नेही योगज अभिक्रियाएं हैं, जिनके कुछ उदाहरण दिए जा रहे हैं–

(i) डाइहाइड्रोजन का संयोजन

$$HC \equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} [H_2C = CH_2] \xrightarrow{H_2} CH_3 - CH_3 \qquad (13.62)$$

$$\underset{\text{प्रोपाइन}}{CH_3 - C \equiv CH} + H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} \underset{\text{प्रोपीन}}{[CH_3 - CH = CH_2]} \xrightarrow{H2} \underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3 - CH_2 - CH_3} \qquad (13.63)$$

(ii) हैलोजनों का संयोजन

$$CH_3 - C \equiv CH + Br - Br \longrightarrow \underset{\text{1, 2–डाइब्रोमोप्रोपीन}}{[CH_3CBr = CHBr]} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{1, 1, 2, 2–टेट्राब्रोमोप्रोपेन}}{CH_3 - CBr_2 - CHBr_2} \qquad (13.64)$$

© NCERT not to be republished

इस संकलन पर ब्रोमीन का लाल–नारंगी रंग विरंजीकृत हो जाता है। अत: इसे असंतृप्तता के परीक्षण के लिए प्रयुक्त किया जाता है।

(iii) हाइड्रोजन हैलाइडो का संयोजन– एल्काइनों में हाइड्रोजन हैलाइड (HCl, HBr, HI) के दो अणु के संकलन से जैम डाइहैलाइड (जिनमें एक ही कार्बन परमाणु पर दो हैलोजन जुड़े हों) बनते हैं।

$$H-C\equiv C-H + H-Br \longrightarrow \underset{\text{2-ब्रोमोप्रोपीन}}{[CH_2=CH-Br]} \xrightarrow{HBr} \underset{\text{1,1-डाइब्रोमोएथेन}}{CH_3-CHBr_2} \quad (13.65)$$

$$CH_3-C\equiv CH + H-Br \longrightarrow \underset{\text{2-ब्रोमोप्रोपीन}}{[CH_3-C(Br)=CH_2]} \longrightarrow \underset{\text{2, 2-डाइब्रोमोप्रोपेन}}{CH_3-CBr_2-CH_3} \quad (13.66)$$

(iv) जल का संयोजन– ऐल्केन तथा एल्कीन की भाँति एल्काइन भी जल में अमिश्रणीय होते हैं और जल से अभिक्रिया नहीं करते हैं। एल्काइन 333K पर मर्क्यूरिक सल्फेट तथा तुन सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में जल के एक अणु के साथ संयुक्त होकर कार्बोनिल यौगिक देते हैं।

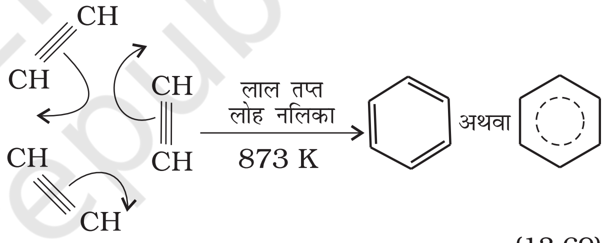
$$\underset{\text{एथाइन}}{HC\equiv CH} + H-OH \xrightarrow[333K]{Hg^{2+}/H^+} CH_2=C(OH)-H \xrightarrow{\text{समावयवन}} \underset{\text{एथेनॉल}}{CH_3-C(=O)-H} \quad (13.67)$$

$$\underset{\text{प्रोपाइन}}{CH_3-C\equiv CH} + H-OH \xrightarrow[333K]{Hg^{2+}/H^+} CH_3-C(O-H)=CH_2 \xrightarrow{\text{समावयवन}} \underset{\text{प्रोपेनोन}}{CH_3-C(=O)-CH_3} \quad (13.68)$$

(v) बहुलकीकरण

(क) रैखिक बहुलकीकरण– अनुकूल परिस्थितियों में एथाइन का रैखिक बहुलकीकरण होने से पॉलिऐसीटिलीन अथवा पॉलिएथाइन बनता है, जो उच्चतर अणुभार वाले पॉलिएथाइन इकाइयों $CH=CH-CH=CH$ से युक्त होता है। इसे $(-CH=CH-CH=CH-)_n$ प्रदर्शित किया जा सकता है। विशिष्ट परिस्थितियों में ये बहुलक विद्युत् के सुचालक होते हैं। अत: पॉलिऐसीटिलीन की इस फिल्म का उपयोग बैटरियों में इलेक्ट्रॉड के रूप में किया जाता है। धातु चालकों की अपेक्षा यह फिल्म हलकी, सस्ती तथा सुचालक होती है।

(ख) चक्रीय बहुलकीकरण– एथाइन को लाल तप्त लोह नलिका में 873K पर प्रवाहित कराने पर उसका चक्रीय बहुलकीकरण हो जाता है। एथाइन के तीन अणु बहुलकीकृत होकर बेन्जीन बनाते हैं, जो बेन्जीनव्युत्पन्न, रंजक, औषधि तथा अनेक कार्बनिक यौगिकों के प्रारंभिक अणु है। यह ऐलीफैटिक यौगिकों को ऐरोमैटिक यौगिकों में परिवर्तित करने के लिए सर्वोत्तम पथ है।



(13.69)

उदाहरण 13.14

आप एथेनोइक अम्ल को बेन्जीनमें कैसे परिवर्तित करेंगे?

हल

$$CH_3COOH \xrightarrow{NaOH(aq)} CH_3COONa \xrightarrow[\Delta]{\text{सोडा लाइम}} CH_4 \xrightarrow[h\upsilon]{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[\text{वुर्ट्ज़ अभिक्रिया}]{Na/\text{शुल्क ईथर}}$$

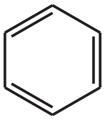
$$C_2H_6 \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5Cl \xrightarrow[NaNH_2]{alc.\ KOH} CH_2=CH_2 \xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{Br_2} CH_2Br-CH_2Br \xrightarrow{alc.\ KOH} CH_2=CHBr$$

$\xleftarrow[873K]{\text{लाल तप्त लोह नलिका}} CH\equiv CH \xleftarrow{NaNH_2}$

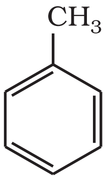
not to be republished © NCERT

13.5 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन

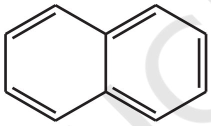
ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन को **ऐरीन** भी कहते हैं, क्योंकि इनके अधिकांश यौगिकों में विशिष्ट गंध (ग्रीक शब्द 'ऐरोमा', जिसका अर्थ सुगंध होता है।) रहती है। ऐसे यौगिकों को 'ऐरौमेटिक यौगिक' नाम दिया गया है। अधिकतर ऐसे यौगिकों में बेन्जीनवलय पाई जाती है। यद्यपि बेन्जीनवलय अतिअसंतृप्त होती है, परंतु अधिकतर अभिक्रियाओं में बेन्जीनवलय अति असंतृप्त बनी रहती है। ऐरोमैटिक यौगिकों के कई उदाहरण ऐसे भी हैं, जिनमें बेन्जीनवलय नहीं होती है, किंतु उनमें अन्य अतिअसंतृप्त वलय होती है। जिन ऐरोमेटिक यौगिकों में बेन्जीनवलय होती है, उन्हें **बेन्जेनाइड** (Benzenoid) तथा जिसमें बेन्जीनवलय नहीं होती है, उन्हें **अबेन्जेनाइड** (nonbezenoid) कहते है। ऐरीन के कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं–



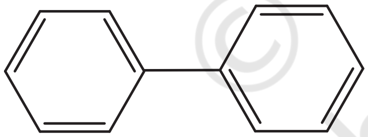
बेन्जीन



टॉलूईन



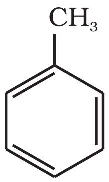
नैफ्थलीन



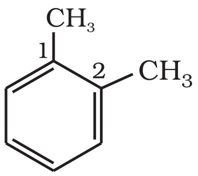
बाइफेनिल

13.5.1 नाम पद्धति तथा समावयवता

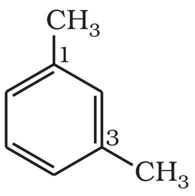
हम ऐरामैटिक यौगिकों की नाम पद्धति तथा समावयवता का वर्णन एकक 12 में कर चुके हैं। बेन्जीन के सभी छः हाइड्रोजन परमाणु समतुल्य हैं। अतः ये एक प्रकार का एकल प्रतिस्थापित उत्पाद बनाती हैं। यदि बेन्जीन के दो हाइड्रोजन परमाणु दो समान या भिन्न एक संयोजी परमाणु या समूह द्वारा प्रतिस्थापित हों, तो तीन विभिन्न स्थिति समावयव संभव हैं। ये 1, 2 अथवा 1, 6 आर्थो (o–); 1, 3 अथवा 1, 5 मेटा (m-) तथा 1, 4 पैरा (p-) हैं। द्विप्रतिस्थापित बेन्जीन व्युत्पन्न के कुछ उदाहरण यहाँ दिए जा रहे हैं।



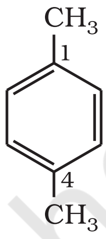
मेथ्लिल बेन्जीन
(टालूईन)



1, 2–डाइमेथिलबेन्जीन
(o–*जाइलीन*)



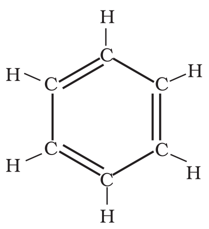
1, 3–डाईमेथिलबेन्जीन1,
(m-*जाइलीन*)



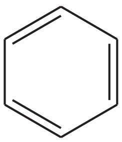
1, 4–डाइमेथिलबेन्जीन
(p-*जाइलीन*)

13.5.2 बेन्जीन की संरचना

बेन्जीन को सर्वप्रथम माइकेल फैराडे ने सन् 1825 में प्राप्त किया। बेन्जीन का अणुसूत्र C_6H_6 है, जो उच्च असंतृप्तता दर्शाता है। यह अणुसूत्र संगत ऐल्केन, एल्कीन तथा एल्काइन, से कोई संबंध नहीं बताता है। आप इसकी संभावित संरचना के बारे में क्या सोचते हैं? इसके विशिष्ट गुण तथा असामान्य स्थायित्व के कारण इसकी संरचना निर्धारित करने में कई वर्ष लग गए। बेन्जीन एक स्थायी अणु है और ट्राईओजोनाइड बनाता है, जो तीन द्विआबंध की उपस्थिति को इंगित करता है। बेन्जीन केवल एक प्रकार का एकल प्रतिस्थापित व्युत्पन्न बनाता है, जो बेन्जीन के छः कार्बन तथा छः हाइड्रोजन की समानता को इंगित करती है। इन प्रेक्षणों के आधार पर आगुस्ट् केकुले ने सन् 1865 में बेन्जीन की एक संरचना दी, जिसमें छः कार्बन परमाणु की चक्रीय व्यवस्था है। उसमें एकांतर क्रम में द्विआबंध है तथा प्रत्येक कार्बन से एक हाइड्रोजन परमाणु जुड़ा है।



अथवा



© NCERT not to be republished

जर्मन रसायनज्ञ फ्रीड्रिक आगुस्ट् केकुले का जन्म सन् 1829 में जर्मनी के डार्मस्ट्ट नामक नगर में हुआ था। वे सन् 1856 में प्रोफेसर तथा सन् 1875 में रॉयल सोसायटी के फैलो बने। संरचनात्मक कार्बनिक रसायन के क्षेत्र में उन्होंने दो महत्त्वपूर्ण योगदान दिए। प्रथम सन् 1958 में जब उन्होंने यह प्रस्तावित किया कि अनेक कार्बन परमाणु आपस में आबंध बनाकर शृंखलाओं का निर्माण कर सकते हैं। द्वितीय उन्होंने सन् 1875 में बेन्जीन की संरचना को स्पष्ट करने में योगदान दिया, जब उन्होंने प्रस्तावित किया कि कार्बन परमाणुओं की शृंखलाओं के सिरे जुड़कर वलय का निर्माण कर सकते हैं। तत्पश्चात् उन्होंने बेन्जीन की गतिक संरचना प्रस्तावित की, जिस पर बेन्जीन की आधुनिक इलेक्ट्रॉनीय संरचना आधारित है। बाद में उन्होंने बेन्जीन संरचना की खोज को एक रोचक घटना द्वारा समझाया।

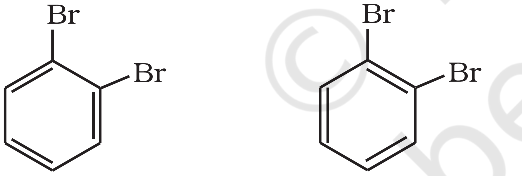
फ्रीड्रिक आगुस्ट् केकुले
(7 सितम्बर 1829
13 जुलाइ 1896)

"मैं पाठ्यपुस्तक लिख रहा था, परंतु कार्य आगे नहीं बढ़ रहा था क्योंकि, मेरे विचार कहीं अन्य थे। तभी मैंने अपनी कुर्सी को अलाव की ओर किया। कुछ समय बाद मुझे झपकी लग गई। स्वप्न में मेरी आँखों के सामने परमाणु नाच रहे थे। अनेक प्रकार के विन्यासों की संरचनाएं मेरी मस्तिष्क की आँख के सम्मुख घूम रही थी। मैं स्पष्ट रूप से लंबी-लंबी कतारें देख पा रहा था, जो कभी-कभी समीप आ रही थीं, वे सर्प की भाँति घूम रही थीं, कुंडली बना रही थीं। तभी मैं देखा कि एक सर्प ने अपनी ही दुम को अपने मुँह में दबा लिया। इस प्रकार बनी संरचना को मैं स्पष्ट रूप से देख पा रहा था। तभी अचानक मेरी आँखें खुल गई तथा रात्रि का शेष पहर मैंने अपने सपने को समझकर उपयुक्त निष्कर्ष निकालने में व्यतीत किया।

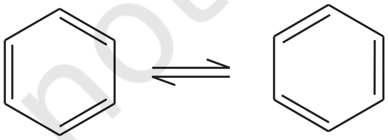
वे आगे कहते हैं कि– सज्जनो! हमें स्वप्न देखने की आदत डालनी चाहिए, तभी हम सत्य से साक्षात्कार कर सकते हैं। परंतु हमें अपने स्वप्नों को, इससे पहले कि हम उन्हें भूल जाएं, अन्य को बता देना चाहिए" (सन् 1890)।

सौ वर्ष के बाद, केकुले की जन्म शताब्दी समारोह के अवसर पर पॉलिबेंजिनायड संरचना युग्म यौगिकों के एक वर्ग को 'केकुलीन' नाम दिया गया।

केकुले संरचना 1, 2-डाइब्रोमो बेन्जीन के दो समावयवों की संभावना व्यक्त करती है। एक समावयव में दोनों ब्रोमीन परमाणु द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं से जुड़े रहते हैं, जबकि दूसरे समावयव में एकल आबंधित कार्बन परमाणुओं से।



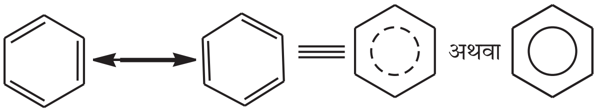
परंतु बेन्जीन केवल एक ही ऑर्थो द्विप्रतिस्थापित उत्पाद बनाती है। इस समस्या का निराकरण केकुले ने बेन्जीन में द्विआबंध के दोलन (Oscillating) प्रकृति पर विचार करके प्रस्तावित किया।



यह सुधार भी बेन्जीन की संरचना के असामान्य स्थायित्व तथा योगात्मक अभिक्रियाओं की तुलना में प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की प्राथमिकता को समझाने में विफल रहा, जिसे बाद में **अनुनाद** (Resonance) द्वारा समझाया गया।

अनुनाद एवं बेन्जीन का स्थायित्व

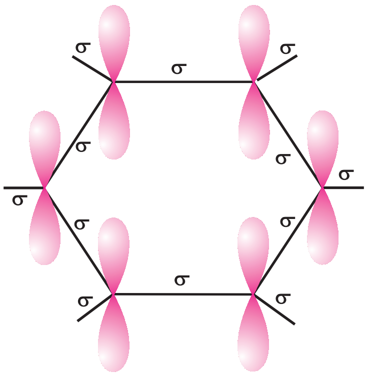
'संयोजकता बंध सिद्धांत' के अनुसार, द्विआबंध के दोलन को अनुनाद के द्वारा समझाया गया है। बेन्जीन विभिन्न अनुनादी संरचनाओं का संकर है। केकुले द्वारा दो मुख्य संरचनाएं (क) एवं (ख) दी गईं, अनुनाद संकर को षट्भुजीय संरचना में वृत्त या बिंदु वृत्त द्वारा (ग) में प्रदर्शित किया गया है। वृत्त, बेन्जीनवलय के छः कार्बन परमाणु पर विस्थानीकृत (Delocalised) छः इलेक्ट्रानों को दर्शाता है।



(क) (ख) (ग)

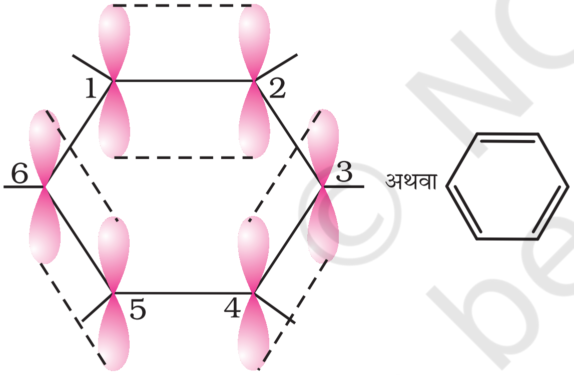
कक्षीय अतिव्यापन हमें बेन्जीन संरचना के बारे में सही दृश्य देता है। बेन्जीन में सभी छः कार्बन परमाणु sp^2 संकरित है। प्रत्येक कार्बन परमाणु के दो sp^2 कक्षक निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं के sp^2 कक्षक से अतिव्यापन करके छः (C-C) σ आबंध बनाते हैं, जो समतलीय षट्भुजीय होते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु के बचे हुए sp^2 कक्षक प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु के *s*-कक्षक से अतिव्यापन करके छः C-H सिग्मा आबंध बनाते हैं। अब प्रत्येक कार्बन परमाणु पर एक असंकरित *p*-कक्षक रह जाता है, जो वलय के तल के लंबवत् होता है, जैसा नीचे दर्शाया गया है–

© NCERT not to be republished

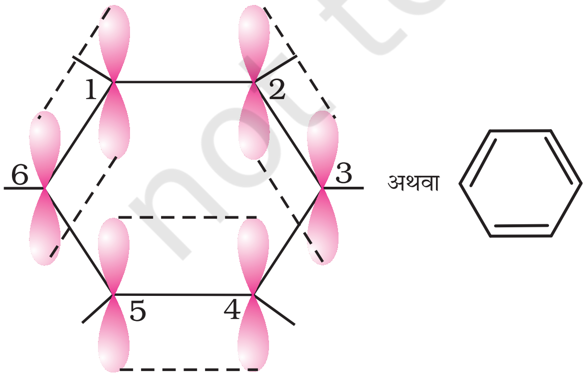


प्रत्येक कार्बन परमाणु पर उपस्थित असंकरित p-कक्षक इतने निकट होते हैं कि वे पार्श्वअतिव्यापन करके आबंध का निर्माण करते हैं। p-कक्षकों के अतिव्यापन से तीन आबंध बनने की क्रमशः दो संभावनाएँ (C_1-C_2, C_3-C_4, C_5-C_6 अथवा C_2-C_3, C_4-C_5, C_6-C_1) हैं, जैसा नीचे दिए गए चित्रों में दर्शाया गया है। संरचना 13.6 (क) तथा (ख) केकुले की विस्थानीकृत आबंधयुक्त संरचना दर्शाता है।

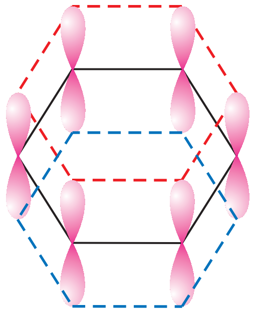
चित्र 13.7 (क) तथा (ख) केकुले की दोनों संरचनाओं के संगत है जिसमें स्थानीकृत π-बंध होते हैं। X-किरण



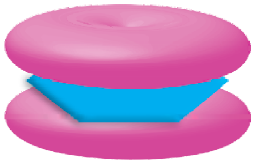
चित्र 13.7 (क)



चित्र 13.7 (ख)



अथवा



चित्र 13.7 (ग) *चित्र 13.7 (घ)*

विवर्तन से ज्ञात की गई वलय में कार्बन परमाणुओं के मध्य अन्तर्नाभिकीय दूरी समान पाई गई प्रत्येक कार्बन परमाणु के p-कक्षक की दोनों तरफ साथ वाले कार्बन परमाणु के p-कक्षक से अतिव्यापन की संभावना समान है [चित्र 13.7 (ग)]। इस इलेक्ट्रॉन अभ्र को चित्र 13.7 (घ) के अनुसार षट्भुजीय वलय के एक ऊपर तथा एक नीचे स्थित माना जा सकता है।

इस प्रकार कार्बन के छः p इलेक्ट्रॉन विस्थानीकृत होकर छः कार्बन नाभिकों के परितः स्वच्छंद रूप से घूम सकेंगे, न कि वे केवल दो कार्बन नाभिकों के मध्य, जैसा चित्र 13.7 (क) एवं (ख) में दर्शाया गया है। विस्थानीकृत इलेक्ट्रॉन अभ्र दो कार्बन परमाणु के मध्य स्थित इलेक्ट्रान अभ्र की बजाय वलय के सभी कार्बन परमाणुओं के नाभिक द्वारा अधिक आकर्षित होगा। अतः विस्थानीकृत इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति में बेन्जीन वलय परिकल्पित साइक्लोहैक्साट्राइन की तुलना में अधिक स्थायी है।

X-किरण विर्वतन आँकड़े बेन्जीनके समतलीय अणु को दर्शाते हैं। बेन्जीन की उपरोक्त संरचना (क) तथा (ख) सही होतीं तो दोनों प्रकारों में C-C आबंध लंबाई की अपेक्षा की जाती, जबकि X-किरण आँकड़ों के अध्ययन के आधार पर छः समान C-C आबंध लंबाई (139pm) पाई गई, जो C-C एकल आबंध (154pm) तथा C-C द्विआबंध (134pm) के मध्य हैं। अतः सामान्य परिस्थितियों में बेन्जीन पर शुद्ध द्विआबंध की अनुपस्थिति बेन्जीन पर योगज अभिक्रिया होने से रोकती है। यह बेन्जीन के असाधारण व्यवहार को स्पष्ट करती है।

13.5.3 ऐरोमैटिकता

बेन्जीन को जनक ऐरोमैटिक यैगिक मानते हैं। अब 'ऐरोमैटिक' नाम सभी वलय तंत्रों, चाहे उसमें बेन्जीन वलय हो या नहीं, में प्रयोग में लाया जाता है। ये निम्नलिखित गुण दर्शाते हैं–

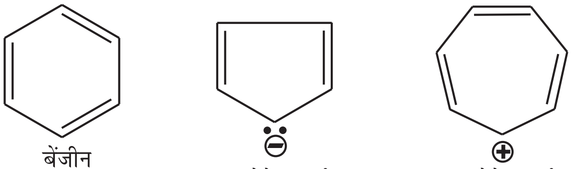
© NCERT not to be republished

(i) समतलीयता।

(ii) वलय में इलेक्ट्रॉन का संपूर्ण विस्थानीकरण।

(iii) वलय में $(4n+2)\pi$ इलेक्ट्रॉन, जहाँ n एक पूर्णांक है (n = 0,1,2,...)। इसे **हकल नियम (Hückel Rule)** द्वारा भी उल्लेखित करते हैं।

ऐरोमैटिक यौगिकों के कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं–

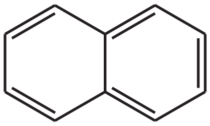


बेंजीन

साइक्लोपेन्टाडाईनाइल एनायन

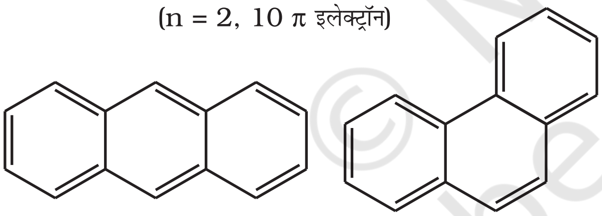
साइक्लोहेप्टाट्राईनाइल कैटायन

$(n = 1, 6\pi$ इलेक्ट्रॉन$)$



नैफ़्थलीन

(n = 2, 10 π इलेक्ट्रॉन)



एन्थ्रासीन

फीनेंथ्रीन

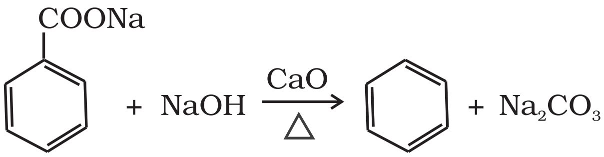
(n =3, 14 π इलेक्ट्रॉन)

13.5.4 बेन्जीन का विरचन

बेन्जीन को व्यापरिक रूप में कोलतार से प्राप्त किया जाता है, यद्यपि इसे निम्नलिखित प्रयोगशाला विधियों द्वारा बना सकते हैं–

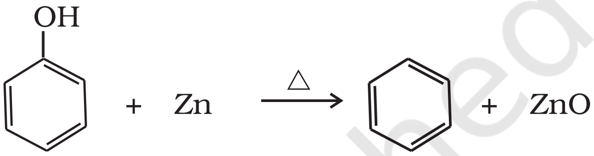
(i) एथाइन के चक्रीय बहुलकीकरण से (देखिए अनुभाग 13.4)

(ii) एरोमैटिक अम्लों के विकार्बोक्सिलीकरण से– बेन्जोइक अम्ल के सोडियम लवण को सोडालाइम के साथ गरम करने पर बेन्जीन प्राप्त होती है।



(13.70)

(iii) फीनॉल के अपचयन से– फीनॉल की वाष्प को जस्ता के चूर्ण पर प्रवाहित करने से यह बेन्जीन में अपचयित हो जाती है।



(13.71)

13.5.5 गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन अध्रुवीय अणु हैं। ये सामान्यत: विशिष्ट गंधयुक्त, रंगहीन द्रव या ठोस होते हैं। आप नैफ़्थलीन की गोलियों से चिरपरिचित हैं। इसकी विशिष्ट गंध तथा शलभ प्रतिकर्षी गुणधर्म के कारण इसे शौचालय में तथा कपड़ों को सुरक्षित रखने के लिए उपयोग में लाते हैं। ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन जल में अमिश्रणीय तथा कार्बनिक विलायाकों में विलेय है। ये कज्जली (Sooty) लौ के साथ जलते हैं।

रासायनिक गुणधर्म

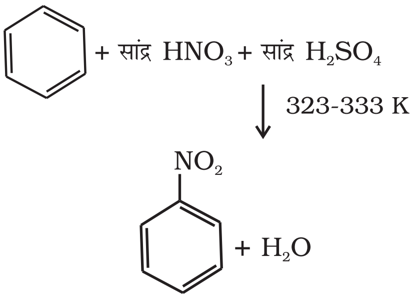
रासायनिक गुणधर्म ऐरीनो को इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन द्वारा अभिलक्षित किया जाता है, हालाँकि विशेष परिस्थितियों में ये संकलन तथा ऑक्सीकरण अभिक्रिया दर्शाते हैं।

इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

साधारणतया ऐरीन नाइट्रोकरण, हैलोजनन, सल्फोनेशन, फ्रीडेल क्राफ्ट ऐल्किलन, ऐसीटिलन आदि इलेक्ट्रानरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया दर्शाते हैं, जिनमें इलेक्ट्रॉनरागी एक आक्रमणकारी अभिकर्मक E^+ है।

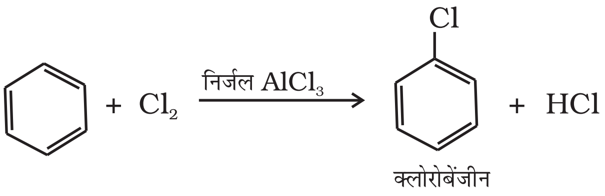
(i) नाइट्रोकरण– यदि बेन्जीन वलय को सान्द्र नाइट्रिक अम्ल तथा सल्फ्यूरिक अम्ल (नाइट्रोकरण मिश्रण) के साथ गरम किया जाता है तो बेन्जीन वलय में नाइट्रो समूह प्रविष्ट हो जाता है।

© NCERT not to be republished



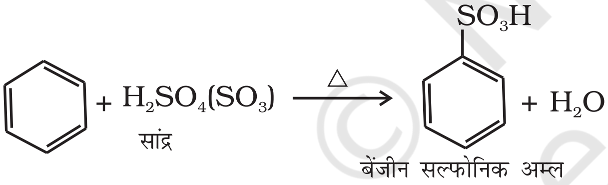
(13.72)

(ii) हैलोजनीकरण या हैलोजनन– लुइस अम्ल (जैसे–$FeCl_3$, $FeBr_3$ तथा $AlCl_3$) की उपस्थिति में ऐरीन, हैलोजन से अभिक्रिया कर हैलोऐरीन देते हैं।



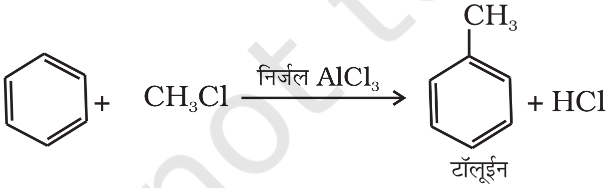
(13.73)

(iii) सल्फोनीकरण– सल्फोनिक अम्ल समूह द्वारा वलय के हाइड्रोजन परमाणु का प्रतिस्थापन सल्फोनीकरण या सल्फोनेशन कहलाता है। यह सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करके प्राप्त किया जाता है।



(13.74)

(iv) फ्रीडेल-क्राफ्ट ऐल्किलीकरण या ऐल्किलन– निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में बेन्जीन की ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया कराने पर ऐल्किल बेन्जीन प्राप्त होती है।

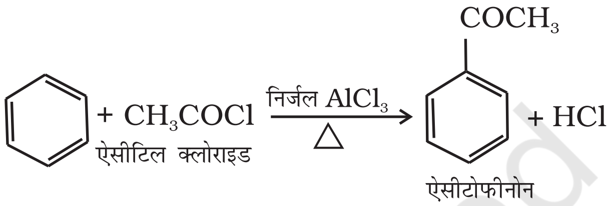


(13.75)

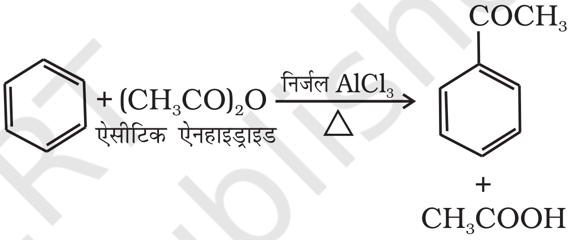
(13.76)

1–क्लोरोप्रोपेन की बेन्जीन से अभिक्रिया कराने पर n-प्रोपिल बेन्जीन की अपेक्षा आइसोप्रोपिल बेन्जीन क्यों प्राप्त होती हैं?

(v) फ्रीडेल-क्राफ्ट ऐसिलीकरण या ऐसीटिलन– लुइस अम्ल ($AlCl_3$) की उपस्थिति में बेन्जीन की ऐसिल हैलाइड अथवा ऐसिड ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया करने पर ऐसिल बेन्जीन प्राप्त होती है।

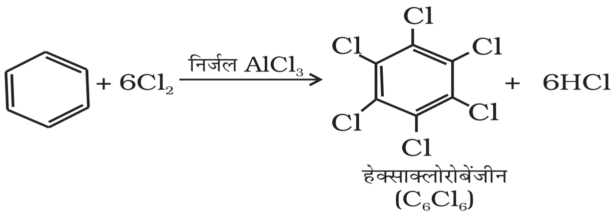


(13.77)



(13.78)

अगर इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक को आधिक्य में लिया जाए तो पुन: प्रतिस्थापन अभिक्रिया होगी जिसमें इलेक्ट्रानस्नेही द्वारा बेन्जीन के दूसरे हाइड्रोजन उत्तरोतर प्रतिस्थापित होंगे। उदाहरणस्वरूप, बेन्जीन की क्लोरीन की आधिक्य मात्रा के साथ एवं निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में अभिक्रिया कराने पर हैक्साक्लोरोबेन्जीन (C_6Cl_6) प्राप्त की जा सकती है।



(13.79)

इलेक्ट्रानस्नेही (इलेक्ट्रॉनरागी) प्रतिस्थापन की क्रियाविधि

प्रायोगिक तथ्यों के आधार पर S_E (S =प्रतिस्थापन E = इलेक्ट्रॉनस्नेही) अभिक्रियाएं निम्नलिखित पदों द्वारा सम्पन्न होती हैं।

(क) इलेक्ट्रॉनस्नेही की उत्पत्ति

(ख) कार्बधनायन का बनना

(ग) मध्यवर्ती कार्बधनायन से प्रोटॉन का विलोपन

© NCERT not to be republished

(क) इलेक्ट्रॉनस्नेही E^+ की उत्पत्ति– बेन्जीन के क्लोरीनन, ऐल्किलन तथा ऐसिलन में निर्जल $AlCl_3$, जो लूइस अम्ल है, आक्रमणकारी अभिकर्मक के साथ संयुक्त होकर क्रमशः $Cl^{\oplus}$, $R^{\oplus}$, $RC^{\oplus}O$ (ऐसीलियम आयन) देता है।

$$Cl{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow \overset{+}{Cl} + [AlCl_4]^-$$

क्लोरोनियम आयन

$$CH_3{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow \overset{+}{C}H_3 + [AlCl_4]^-$$

$$CH_3{-}\underset{\underset{O}{||}}{C}{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{O}{||}}{\overset{+}{C}} + [AlCl_4]^-$$

नाइट्रोकरण के संदर्भ में सल्फ्यूरिक अम्ल से नाइट्रिक अम्ल को प्रोटॉन के स्थानांतरण पर इलेक्ट्रॉनस्नेही नाइट्रोनियम आयन $\left(\overset{\oplus}{N}O_2\right)$ इस प्रकार बनता है–

$$HO_3SO{-}H + H{-}\ddot{\underset{..}{O}}{-}NO_2 \rightleftharpoons H{-}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{..}{\overset{+}{O}}}{-}NO_2 + HSO_4^-$$

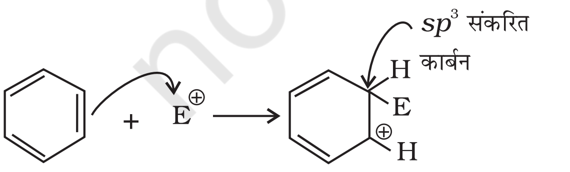
$$H{-}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{..}{\overset{+}{O}}}{-}NO_2 \rightleftharpoons H_2O + \overset{\oplus}{N}O_2$$

प्रोट्रोनीकृत नाइट्रिक अम्ल — नाइट्रोनियम आयन

यह रोचक तथ्य है कि नाइट्रोनियम आयन की उत्पत्ति की प्रक्रिया में सल्फ्यूरिक अम्ल, अम्ल की भाँति तथा नाइट्रिक अम्ल, क्षारक की भाँति कार्य करता है। अतः यह साधारण अम्ल-क्षारक साम्य है।

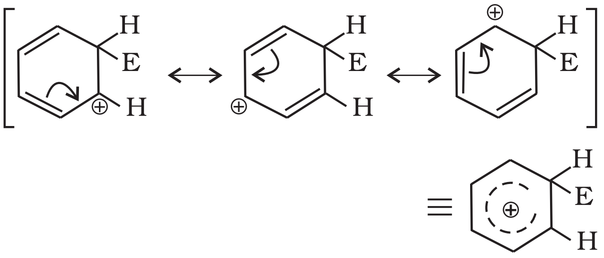
(ख) कार्बधनायन (ऐरीनोनियम आयन) का बनना

इलेक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण से σ संकर या ऐरीनोनियम आयन बनता है, जिसमें एक कार्बन sp^3 संकरित अवस्था में होता है।



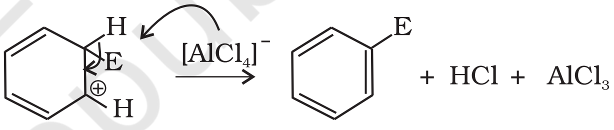
सिग्मा संकुल (ऐरेनोनियम आयन)

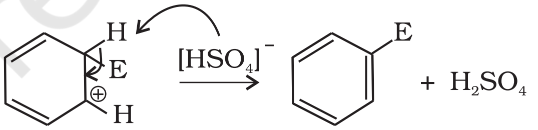
ऐरीनोनियम आयन निम्नलिखित प्रकार से अनुनाद द्वारा स्थायित्व प्राप्त करता है–



सिग्मा संकुल या ऐरीनोनियम आयन के sp^3 संकरित कार्बन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन का विस्थानीकरण रुक जाता है, जिसके कारण यह ऐरोमैटिक गुण खो देता है।

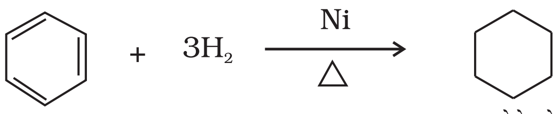
(ग) प्रोटॉन का विलोपन– ऐरोमैटिक गुण को पुनः स्थापित करने के लिए σ संकुल sp^3 संकरित कार्बन पर $AlCl_4^-$ (हैलोजनन, ऐल्किलन तथा ऐसिलन के संदर्भ में) अथवा HSO_4^- (नाइट्रोकरण के संदर्भ में) के आक्रमण द्वारा प्रोटॉन का विलोपन करता है।





योगज अभिक्रियाएं

प्रबल परिस्थितियों जैसे–उच्च ताप एवं दाब पर निकैल उत्प्रेरक की उपस्थिति में बेन्जीन हाइड्रोजनीकरण यानी हाइड्रोजनन द्वारा साइक्लोहेक्सेन बनाती है।

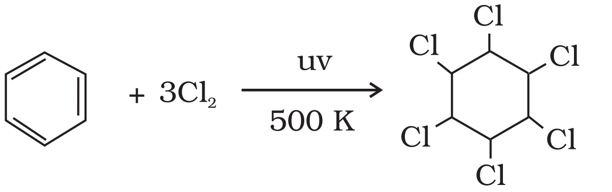


साइक्लोहेक्सेन

(13.80)

पराबैंगनी प्रकाश की उपस्थिति में तीन क्लोरीन अणु बेन्जीन वलय पर संयोजित होकर बेन्जीनहैक्साक्लोराइड $C_6H_6Cl_6$ बनाते हैं, जिसे **गैमेक्सीन** भी कहते हैं।

© NCERT not to be republished



बेन्जीनहेक्साक्लोराइड

(13.81)

दहन– बेन्जीन को वायु की उपस्थिति में गरम करने पर कज्जली लौ के साथ CO_2 एवं H_2O बनती है।

$$C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O \qquad (13.82)$$

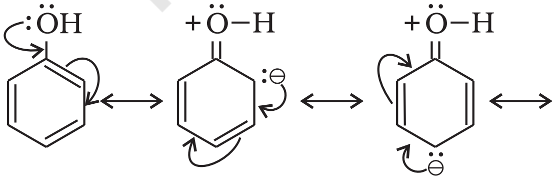
किसी हाइड्रोकार्बन की सामान्य दहन अभिक्रिया को निम्नलिखित रासायनिक अभिक्रिया द्वारा प्रदर्शित किया जाता है–

$$C_xH_y + (x + \frac{y}{4})\, O_2 \rightarrow x\, CO_2 + \frac{y}{2}\, H_2O \qquad (13.83)$$

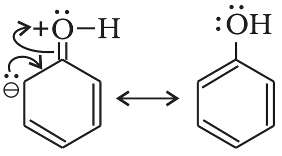
13.5.6 एकल प्रतिस्थापित बेन्जीन में क्रियात्मक समूह का निर्देशात्मक प्रभाव

यदि एकल प्रतिस्थापित बेन्जीन का पुन: प्रतिस्थापन कराया जाए तो तीनों संभावित द्विप्रतिस्थापित उत्पाद समान मात्रा में नहीं बनते हैं। यहाँ दो प्रकार के व्यवहार देखे गए हैं– (i) ऑर्थो एवं पैरा उत्पादन या (ii) मेटा उत्पादन। यह भी देखा गया है कि यह व्यवहार पहले से उपस्थित प्रतिस्थापी की प्रकृति पर निर्भर करता है, न कि आने वाले समूह की प्रकृति पर। इसे **प्रतिस्थापियों का निर्देशात्मक प्रभाव** कहते हैं। समूहों की विभिन्न निर्देशात्मक प्रकृति का कारण नीचे वर्णित किया गया है–

आर्थो एवं पैरा निर्देशी समूह– वे समूह जो आने वाले समूह को ऑर्थो एवं पैरा स्थिति पर निर्दिष्ट करते हैं, उन्हें **आर्थो** तथा **पैरा निर्देशी समूह** कहते हैं। उदाहरणस्वरूप– हम फीनॉलिक समूह के निर्देशात्मक प्रभाव की व्याख्या करते हैं। फीनॉल निम्नलिखित संरचनाओं का अनुनाद संकर है–



I II III

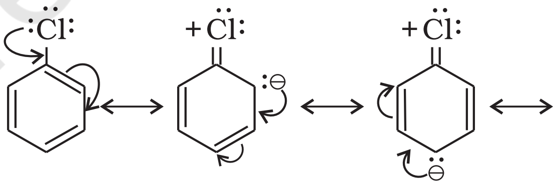


IV V

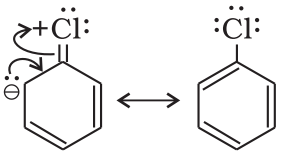
अनुनादी संरचनाओं से स्पष्ट है कि *o*- एवं *p*- स्थिति पर इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक है। अत: मुख्यत: इन्हीं स्थितियों पर प्रतिस्थापन होगा। यद्यपि ध्यान रखने योग्य बात यह है कि -OH समूह का -I प्रभाव भी कार्य करता है, जिससे बेन्जीन वलय की *o*- एवं *p*- स्थिति पर कुछ इलेक्ट्रॉन घनत्व घटेगा, किंतु अनुनाद के कारण इन स्थितियों पर व्यापक इलेक्ट्रॉन घनत्व बहुत कम घटेगा। अत: -OH समूह बेन्जीन वलय को इलेक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण के लिए सक्रिय कर देते हैं। कुछ अन्य सक्रियकारी समूह के उदाहरण– NH_2, -NHR, -$NHCOCH_3$, -OCH_3,-CH_3,-C_2H_5, हैं।

ऐरिल हैलाइड में हैलोजन यद्यपि विसक्रियकारी है, परंतु प्रबल -I प्रभाव के कारण ये बेन्जीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम कर देते हैं, जिससे पुन: प्रतिस्थापन कठिन हो जाता है। हालाँकि अनुनाद के कारण *o*- एवं *p*- स्थिति पर इलेक्ट्रॉन घनत्व *m*- स्थिति से अधिक है। अत: ये भी *o*- एवं *p*-निर्देशी समूह है।

क्लोरोबेन्जीन की अनुनादी संरचनाएँ नीचे दी गई हैं।



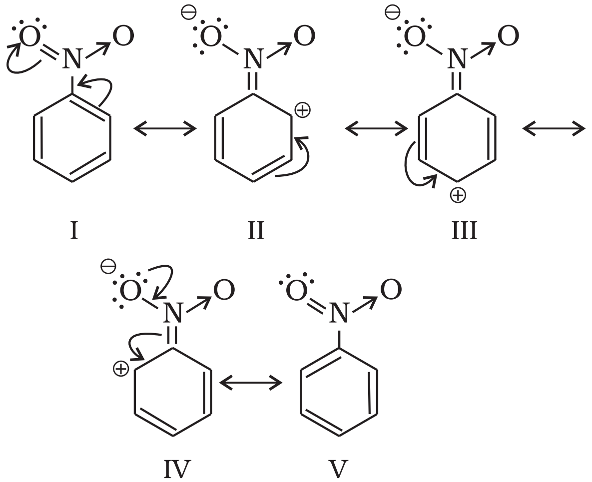
I II III



IV V

मेटा निर्देशी समूह– वे समूह, जो आने वाले समूह को मेटा स्थिति पर निर्दिष्ट करते हैं, उन्हें **मेटा निर्देशी समूह** कहते हैं। कुछ मेटा निर्देशी समूह के उदाहरण -NO_2,-CN,-CHO, -COR,-COOH,-COOR,-SO_3H आदि हैं। आइए, नाइट्रोसमूह का उदाहरण लेते हैं। नाइट्रो समूह प्रबल–I प्रभाव के कारण बेन्जीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम कर देता है। नाइट्रोबेन्जीन निम्नलिखित संरचनाओं का अनुनाद संकर है–

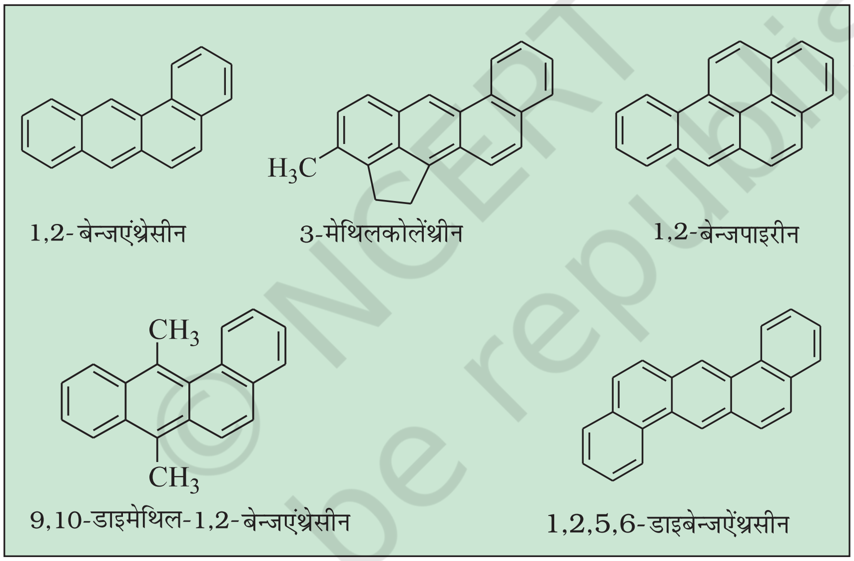
© NCERT not to be republished



नाइट्रोबेन्जीन में बेन्जीन वलय पर व्यापक इलेक्ट्रॉन घनत्व घट जाता है, जो पुन: प्रतिस्थापन को कठिन बनाता है। अत: इन समूहों को **निष्क्रियकारी समूह** कहते हैं। मेटा स्थिति की तुलना में *o*- एवं *p*- स्थिति पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम होता है। परिणामत: इलेक्ट्रॉनस्नेही तुलनात्मक रूप में इलेक्ट्रॉनधनी स्थिति (मेटा) पर आक्रमण करता है एवं प्रतिस्थापन मेटा स्थिति पर होता है।

13.6 कैंसरजन्य गुण तथा विषाक्तता

बेन्जीन तथा बहुलकेंद्रकीय हाइड्रोकार्बन, जिनमें दो से अधिक जुड़ी हुई वलय हों, विषाक्त तथा कैंसर जनित (कैंसरजनी) गुण दर्शाते हैं। बहुलकेंद्रकीय हाइड्रोकार्बन, कार्बनिक पदार्थों जैसे–तंबाकू, कोल तथा पेट्रोलियम के अपूर्ण दहन से बनते हैं, जो मानव शरीर में प्रवेश कर विभिन्न जैव रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा डी.एन.ए. को अंतत: नष्ट कर कैंसर उत्पन्न करते हैं। कुछ कैंसरजनी हाइड्रोकार्बन नीचे दिए गए हैं–



सारांश

हाइड्रोकार्बन केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन के यौगिक होते हैं। हाइड्रोकार्बन मुख्यत: कोल तथा पेट्रोलियम से प्राप्त होते हैं, जो **ऊर्जा के मुख्य स्रोत** हैं। **शैल रसायन** (Petrochemicals) अनेक महत्त्वपूर्ण व्यावसायिक उत्पादों के निर्माण के लिए मुख्य प्रारंभिक पदार्थ हैं। घरेलू ईंधन तथा स्वचालित वाहनों के प्रमुख ऊर्जा स्रोत द्रवित पेट्रोलियम गैस, एल.पी.जी. (Liquified petroleum gas) तथा संपीडित प्राकृतिक गैस सी.एन.जी (Compressed natural gas) है, जो पेट्रोलियम से प्राप्त किए जाते हैं। संरचना के आधार पर हाइड्रोकार्बन को **विवृत्त शृंखला संतृप्त** (ऐल्केन), **असतृंप्त** (एल्कीन तथा एल्काइन), **चक्रीय** (ऐलिसाइक्लिक) तथा **ऐरोमैटिक** वर्गों में वर्गीकृत किया गया है।

ऐल्केनों की प्रमुख अभिक्रियाएं, **मुक्त-मूलक प्रतिस्थापन**, **दहन**, **ऑक्सीकरण** तथा **ऐरोमैटीकरण** है। ऐल्कीन तथा ऐल्काइन संकलन अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं, जो मुख्यत: **इलेक्ट्रॉनस्नेही योगज अभिक्रियाएं** होती हैं। ऐरोमेटिक हाइड्रोकार्बन असंतृप्त होते हुए भी **इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं** प्रदर्शित करते हैं। ये यौगिक विशेष परिस्थितियों में संकलन-अभिक्रियाएं प्रदर्शित करते हैं।

ऐल्केन C-C (सिग्मा) आबंध के मुक्त घूर्णन के कारण संरूपणीय समावयवता (Conformational Isomerism) प्रदर्शित करते हैं। एथेन के सांतरित (Staggered) एवं ग्रस्त रूप (Eclipsed) में से सांतरित संरूपण हाइड्रोजन परमाणुओं की अधिकतम दूरी के कारण अधिक स्थायी है। कार्बन-कार्बन द्विआबंध के चारों ओर प्रतिबंधित घूर्णन के कारण एल्कीन **ज्यामितीय (सिस-ट्रांस) समावयवता** प्रदर्शित करती है।

बेन्जीन तथा **बेन्जनाइड** यौगिक ऐरोमैटिकता प्रदर्शित करते हैं। यौगिकों में ऐरोमैटिक होने का गुण, हकल द्वारा प्रतिपादित $(4n + 2)\pi$ इलेक्ट्रॉन नियम पर आधारित है। बेन्जीनवलय से जुडे समूहों अथवा प्रतिस्थापियों की प्रकृति पुनः इलेक्ट्रानस्नेही प्रतिस्थापन हेतु वलय की सक्रियता एवं निष्क्रियता को तथा प्रवेश करने वाले समूह की स्थिति (Orientation) को प्रभावित करती है। कई बहुकेंद्रकीय हाइड्रोकार्बन (Polynuclear hydrocarbon) में बेन्जीनवलय आपस में जुड़ी रहती है। ये कैंसरजनी प्रकृति दर्शाते हैं।

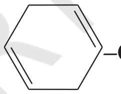
अभ्यास

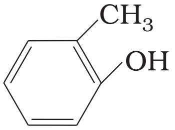
13.1 मेथेन के क्लोरीनीकरण के दौरान ऐथेन कैसे बनती है? आप इसे कैसे समझाएँगे।

13.2 निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए–

(क) $CH_3CH{=}C(CH_3)_2$ (ख) $CH_2{=}CH\text{-}C \equiv C\text{-}CH_3$

(ग)

(घ)  $–CH_2–CH_2–CH{=}CH_2$

(च) 

(छ) $CH_3(CH_2)_4\,CH(CH_2)_3CH_3$ (CH पर शाखा: $CH_2–CH(CH_3)_2$)

(ज) $CH_3 – CH = CH – CH_2 – CH = CH – CH – CH_2 – CH = CH_2$ (दूसरे CH पर शाखा: C_2H_5)

13.3 निम्नलिखित यौगिकों, जिनमें द्विआबंध तथा त्रिआबंध की संख्या दर्शायी गई है, के सभी संभावित स्थिति समावयवों के संरचना-सूत्र एवं IUPAC नाम दीजिए–

(क) C_4H_8 (एक द्विआबंध) (ख) C_5H_8 (एक त्रिआबंध)

13.4 निम्नलिखित यौगिकों के ओजोनी-अपघटन के पश्चात् बनने वाले उत्पादों के नाम लिखिए–

(i) पेन्ट-2-ईन (ii) 3, 4-डाईमेथिल-हेप्ट-3-ईन

(iii) 2-एथिलब्यूट-1-ईन (iv) 1-फेनिलब्यूट-1-ईन

13.5 एक एल्कीन 'A' के ओजोनी अपघटन से पेन्टेन-3-ओन तथा ऐथेनॉल का मिश्रण प्राप्त होता है। A का IUPAC नाम तथा संरचना दीजिए।

13.6 एक ऐल्केन A में तीन C-C, आठ C-H सिग्मा आबंध तथा एक C-C पाई आबंध हैं। A ओजोनी अपघटन से दो अणु ऐल्डिहाइड, जिनका मोलर द्रव्यमान 44 है, देता है। A का आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

13.7 एक एल्कीन, जिसके ओजोनी अपघटन से प्रोपेनॉल तथा पेन्टेन-3-ओन प्राप्त होते हैं, का संरचनात्मक सूत्र क्या है?

13.8 निम्नलिखित हाइड्रोकार्बनों के दहन की रासायनिक अभिक्रिया लिखिए–

(i) ब्यूटेन (ii) पेन्टीन

(iii) हैक्साइन (iv) टॉलूइन

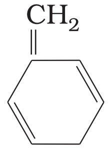
© NCERT not to be republished

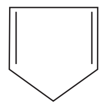
13.9 हैक्स-2-ईन की समपक्ष (सिस) तथा विपक्ष (ट्रांस) संरचनाएं बनाइए। इनमें से कौन-से समावयव का क्वथनांक उच्च होता है और क्यों?

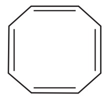
13.10 बेन्जीन में तीन द्वि-आबंध होते हैं, फिर भी यह अत्यधिक स्थायी है, क्यों?

13.11 किसी निकाय द्वारा ऐरोमैटिकता प्रदर्शित करने के लिए आवश्यक शर्तें क्या हैं?

13.12 इनमें में कौन से निकाय ऐरोमैटिक नहीं हैं? कारण स्पष्ट कीजिए–

(i) 

(ii) 

(iii) 

13.13 बेन्जीन को निम्नलिखित में कैसे परिवर्तित करेंगे–

(i) *p*-नाइट्रोब्रोमोबेन्जीन (ii) *m*-नाइट्रोक्लोरोबेन्जीन

(iii) *p*-नाइट्रोटॉलूईन (iv) ऐसीटोफीनोन

13.14 ऐल्केन $H_3C-CH_2-C-(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)_2$ में 1°,2° तथा 3° कार्बन परमाणुओं की पहचान कीजिए तथा प्रत्येक कार्बन से आबंधित कुल हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या भी बताइए।

13.15 क्वथनांक पर ऐल्केन की श्रृंखला के शाखन का क्या प्रभाव प्रड़ता है?

13.16 प्रोपीन पर HBr के संकलन से 2-ब्रोमोप्रोपेन बनता है, जबकि बेन्जॉयल परॉक्साइड की उपस्थिति में यह अभिक्रिया 1-ब्रोमोप्रोपेन देती है। क्रियाविधि की सहायता से इसका कारण स्पष्ट कीजिए।

13.17 1, 2-डाइमेथिलबेन्जीन(o-जाइलीन) के ओजोनी अपघटन के फलस्वरूप निर्मित उत्पादों को लिखिए। यह परिणाम बेन्जीन की केकुले संरचना की पुष्टि किस प्रकार करता है?

13.18 बेन्जीन, *n*-हैक्सेन तथा एथाइन को घटते हुए अम्लीय व्यवहार के क्रम में व्यवस्थित कीजिए और इस व्यवहार का कारण बताइए।

13.19 बेन्जीन इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं सरलतापूर्वक क्यों प्रदर्शित करती हैं, जबकि उसमें नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन कठिन होता है?

13.20 आप निम्नलिखित यौगिकों को बेन्जीन में कैसे परिवर्तित करेंगे?

(i) एथाइन (ii) एथीन (iii) हैक्सेन

13.21 उन सभी एल्कीनों की संरचनाएं लिखिए, जो हाइड्रोजेनीकरण करने पर 2-मेथिलब्यूटेन देती है।

13.22 निम्नलिखित यौगिकों को उनकी इलेक्ट्रॉनस्नेही (E^+) के प्रति घटती आपेक्षिक क्रियाशीलता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए–

(क) क्लोरोबेन्जीन, 2,4-डाइनाइट्रोक्लोरोबेन्जीन, p- नाइट्रोक्लोरोबेन्जीन

(ख) टॉलूइन, *p*-$H_3C-C_6H_4-NO_2$, *p*-$O_2N-C_6H_4-NO_2$

13.23 बेन्जीन, *m*- डाइनाइट्रोबेन्जीन तथा टॉलूईन में से किसका नाइट्रोकरण आसानी से होता है और क्यों?

13.24 बेन्जीन के एथिलीकरण में निर्जल ऐलुमीनियम क्लोराइड के स्थान पर कोई दूसरा लूइस अम्ल सुझाइए।

13.25 क्या कारण है कि वुट्र्ज़ अभिक्रिया से विषम संख्या कार्बन परमाणु वाले विशुद्ध ऐल्केन बनाने के लिए प्रयुक्त नहीं की जाती। एक उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए।

© NCERT not to be republished

एकक 14

11085CH14

पर्यावरणीय रसायन
ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- पर्यावरणीय रसायन का अर्थ समझ सकेंगे;
- वायुमंडलीय प्रदूषण को परिभाषित कर सकेंगे तथा भूमंडलीय तापवृद्धि, हरित गृह-प्रभाव तथा अम्ल-वर्षा के कारणों की सूची बना सकेंगे;
- ओजोन-परत के अवक्षय के कारणों तथा इसके प्रभावों को जान सकेंगे;
- जल-प्रदूषण के कारण बता सकेंगे तथा पेयजल के अंतरराष्ट्रीय मानकों के बारे में जान सकेंगे;
- मृदा-प्रदूषण के कारणों की व्याख्या कर सकेंगे;
- पर्यावरणीय प्रदूषण की रोकथाम के लिए योजना बना और अपना सकेंगे;
- दैनिक जीवन में हरित रसायन के महत्त्व को समझ सकेंगे।

"विश्व ने ज्ञानरहित चमक तथा विवेकहीन शक्ति प्राप्त कर ली है। हमारा विश्व नाभिकीय रूप से महादानव तथा नैतिक रूप से शिशु है।"

पिछली कक्षाओं में आप पर्यावरण के बारे में अध्ययन कर चुके हैं। पर्यावरणीय अध्ययन परिवेश से हमारे सामाजिक, जैविक, आर्थिक, भौतिक तथा रासायनिक अंतर्संबंध को दर्शाता है। इस एकक में हम पर्यावरणीय रसायन पर ध्यान केंद्रित करेंगे। पर्यावरणीय रसायन परिवहन, अभिक्रियाओं, प्रभावों, तथ्यों आदि पर्यावरणीय रासायनिक स्पीशीज़ से संबंधित हैं। आइए, पर्यावरणीय रसायन के कुछ महत्त्वपूर्ण पहलुओं पर विचार करें।

14.1 पर्यावरण-प्रदूषण

पर्यावरण-प्रदूषण हमारे परिवेश में अवांछनीय परिवर्तन (जो पौधों, जंतुओं तथा मनुष्यों पर हानिकारक प्रभाव डालते हैं) का परिणाम है। वह पदार्थ, जो प्रदूषण उत्पन्न करता है, 'प्रदूषक' कहलाता है। प्रदूषक ठोस, द्रव अथवा गैसीय पदार्थ हो सकता है, जो प्राकृतिक घटनाओं के कारण उत्पन्न होता है। क्या आप जानते हैं कि एक औसत मनुष्य को भोजन की तुलना में लगभग 12-15 गुना अधिक वायु की आवश्यकता होती है? अतः भोजन में प्रदूषक की अति अल्प मात्रा वायु में उपस्थित समान मात्रा की तुलना में महत्त्वपूर्ण है। प्रदूषक को निम्नीकृत किया जा सकता है। उदाहरणार्थ– सब्जियों के त्याज्य भाग प्राकृतिक विधियों द्वारा निम्नीकृत एवं अपघटित हो जाते हैं। इसके विपरीत कुछ प्रदूषक, जो धीरे-धीरे निम्नीकृत होते हैं, कई दशकों तक पर्यावरण में अपरिवर्तित रूप में बने रहते हैं। उदाहरणार्थ– डाइक्लोरोडाइफिनाइल ट्राइक्लोरो एथेन (डी.डी.टी.), प्लास्टिक-निर्मित अनेक पदार्थ, भारी धातुएँ, अनेक रसायन तथा नाभिकीय अपशिष्ट आदि यदि एक बार पर्यावरण में निर्गमित हो जाते हैं, तो इन्हें पृथक् करना कठिन होता है। ये प्रदूषक प्राकृतिक विधियों द्वारा निम्नीकृत नहीं होते हैं तथा जीवित प्राणियों के लिए हानिकारक होते हैं। पर्यावरणीय प्रदूषण में प्रदूषक विभिन्न स्रोतों से उत्पन्न होते हैं तथा वायु या जल मनुष्य द्वारा अथवा मृदा में गाड़ने पर अभिगमित होते हैं।

© NCERT not to be republished

14.2 वायुमंडलीय प्रदूषण

वायुमंडल, जो पृथ्वी को चारों ओर से घेरे हुए है, की मोटाई हर ऊँचाई पर समान नहीं होती है। इसमें वायु की विभिन्न संकेंद्री परत अथवा क्षेत्र होते हैं तथा प्रत्येक परत का घनत्व भिन्न-भिन्न होता है। वायुमंडल का सबसे निचला क्षेत्र, जिसमें मनुष्य तथा अन्य प्राणी रहते हैं, को 'क्षोभमंडल' (Troposphere) कहते हैं। यह समुद्र-तल से 10 किमी. की ऊँचाई तक होता है। उसके ऊपर (समुद्र-तल से 10 से 50 किमी. के मध्य) समतापमंडल (Stratosphere) होता है। क्षोभमंडल धूलकणों से युक्त क्षेत्र है, जिसमें वायु, अधिक जलवाष्प तथा बादल उपस्थित होते हैं। इस क्षेत्र में वायु के तीव्र प्रवाह एवं बादल का निर्माण होता है, जबकि समतापमंडल में डाइनाइट्रोजन, डाइऑक्सीजन, ओजोन तथा सूक्ष्म मात्रा में जलवाष्प होता है।

वायुमंडलीय प्रदूषण में मुख्यतः क्षोभमंडलीय तथा समतापमंडलीय प्रदूषण का अध्ययन किया जाता है। सूर्य की हानिकारक पराबैंगनी किरणों के 99.5% भाग को समतापमंडल में उपस्थित ओजोन पृथ्वी की सतह पर पहुँचने से रोकता है तथा इसके प्रभाव मानव तथा अन्य जीवों की रक्षा करता है।

14.2.1 क्षोभमंडलीय प्रदूषण

वायु में उपस्थित अवांछनीय ठोस अथवा गैस कणों के कारण क्षोभमंडलीय प्रदूषण होता है। क्षोभमंडल में निम्नलिखित मुख्यतः गैसीय तथा कणिकीय प्रदूषक उपस्थित होते हैं–

(क) गैसीय वायुप्रदूषक– ये सल्फर, नाइट्रोजन तथा कार्बन के ऑक्साइड, हाइड्रोजन सल्फाइड, हाइड्रोकार्बन, ओजोन तथा अन्य ऑक्सीकारक हैं।

(ख) कणिकीय प्रदूषक- ये धूल, धूम्र, कोहरा, फुहारा (स्प्रे), धुआँ आदि हैं।

1. गैसीय वायुप्रदूषक–

(क) सल्फर के ऑक्साइड– जीवाश्म ईंधन के दहन के परिणामस्वरूप सल्फर के ऑक्साइड उत्पन्न होते हैं। इसमें प्रमुख स्पीशीज़ सल्फर डाइऑक्साइड है। यह एक गैस है तथा मनुष्य एवं जंतुओं के लिए विषैली है। ऐसा प्रतीत होता है कि सल्फर डाइऑक्साइड की सूक्ष्म सांद्रता मनुष्य में विभिन्न श्वसन-रोगों (जैसे–अस्थमा, श्वसनी शोध (Bronchities), ऐम्फाइसीमा आदि) का कारण होती है। सल्फर डाइऑक्साइड के कारण आँखों में जलन होती है, जिससे आँखें लाल हो जाती हैं तथा आँसू आने लगते हैं। SO_2 की उच्च सांद्रता फूलों की कलियों में कड़ापन उत्पन्न करती है, जिससे ये पौधों से शीघ्र गिर जाती हैं। सल्फर डाइऑक्साइड का अनुत्प्रेरकीय (Uncatalysis) ऑक्सीकरण एक धीमी प्रक्रिया है, परंतु प्रदूषित वायु, जिसमें कणिकीय द्रव्य होते हैं, वायुमंडल में उपस्थित सल्फर ट्राइऑक्साइड की ऑक्सीकरण-प्रक्रिया को उत्प्रेरित करते हैं।

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$$

इस अभिक्रिया की प्रगति वायुमंडल में उपस्थित ओजोन तथा हाइड्रोजन परॉक्साइड द्वारा बढ़ जाती है।

$$SO_2(g) + O_3(g) \rightarrow SO_3(g) + O_2(g)$$

$$SO_2(g) + H_2O_2(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

(ख) नाइट्रोजन के ऑक्साइड– वायु के प्रमुख अवयव डाइनाइट्रोजन तथा डाइऑक्सीजन हैं। सामान्य ताप पर ये गैसें आपस में अभिक्रिया नहीं करती हैं, परंतु उच्च उन्नतांश पर जब बिजली चमकती है, तब ये आपस में प्रतिक्रिया करके नाइट्रोजन के ऑक्साइड बनाती हैं। NO_2 ऑक्सीकरण पर NO_3^- आयन बनाती है, जो मृदा में घुलकर उर्वरक का कार्य करती है। किसी स्वचालित इंजन में (उच्च ताप पर) जब जीवाश्म ईंधन का दहन होता है, तब डाइनाइट्रोजन तथा डाइऑक्सीजन मिलकर नाइट्रिक ऑक्साइड NO तथा नाइट्रोजन डाइऑक्साइड NO_2 की पर्याप्त मात्रा देती हैं।

$$N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{1483K} 2NO(g)$$

NO ऑक्सीजन से शीघ्रतापूर्वक क्रिया कर NO_2 देती है।

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

जब समतापमंडल में नाइट्रिक ऑक्साइड NO ओजोन से प्रतिक्रिया करती है, तब नाइट्रोजन डाइऑक्साइड (NO_2) के निर्माण की दर बढ़ जाती है।

$$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

यातायात तथा सघन स्थानों पर उत्पन्न तीक्ष्ण लाल धूम्र नाइट्रोजन ऑक्साइड के कारण होता है। NO_2 की अधिक सांद्रता होने पर पौधों की पत्तियाँ गिर जाती हैं तथा प्रकाश-संश्लेषण की दर कम हो जाती है। नाइट्रोजन डाइऑक्साइड फेफड़ों में उत्तेजना उत्पन्न होती है, जिससे बच्चों में प्रचंड श्वसन-रोग उत्पन्न हो जाते हैं। यह जीव ऊतकों के लिए विषैली भी है। नाइट्रोजन डाइऑक्साइड विभिन्न वस्त्र-रेशों तथा धातुओं के लिए भी हानिकारक है।

(ग) हाइड्रोकार्बन– हाइड्रोकार्बन केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन के बने होते हैं। स्वचालित वाहनों में ईंधन के अपूर्ण दहन के कारण ये उत्पन्न होते हैं। अधिकांश हाइड्रोकार्बन कैन्सरजन्य होते हैं, अर्थात् इसके कारण कैन्सर होता है। यह पौधों में काल-

© NCERT not to be republished

प्रभावण, ऊतकों के निम्नीकरण तथा पत्तियों, फूलों एवं टहनियों में छाया द्वारा हानि पहुँचाते हैं।

(घ) कार्बन के ऑक्साइड

(i) कार्बन मोनोऑक्साइड– कार्बन मोनो ऑक्साइड गंभीर वायु-प्रदूषकों में से एक है। यह रंगहीन तथा गंधहीन है। यह श्वसनीय प्राणियों के लिए हानिकारक है। इसमें विभिन्न अंगों तथा ऊतकों के लिए दी जाने वाली ऑक्सीजन के प्रवाह को रोकने की सामर्थ्य होती है। यह कार्बन के अपूर्ण दहन के फलस्वरूप उत्पन्न होती है। इसकी सर्वाधिक मात्रा मोटरवाहनों से निकलने वाले धुएँ से उत्पन्न होती है। इसके अन्य स्रोत कोयला, ईंधन-लकड़ी, पेट्रोल का अपूर्ण दहन हैं। विश्व में पिछले कुछ वर्षों में यातायात के साधनों की संख्या में तेजी से वृद्धि हुई है। अधिकतर वाहनों का उचित रख-रखाव नहीं होता है अथवा प्रदूषक, नियंत्रक उपकरण उपयुक्त नहीं होते हैं। परिणामस्वरूप अत्यधिक मात्रा में कार्बन मोनोऑक्साइड तथा अन्य प्रदूषक गैसें निर्गमित होती हैं। क्या आप जानते हैं कि कार्बन मोनोऑक्साइड विषैली क्यों है? यह हीमोग्लोबिन के साथ ऑक्सीजन की अपेक्षा अधिक प्रबलता से संयुक्त हो जाती है तथा कार्बोक्सीहीमोग्लोबिन बनाती है, जो ऑक्सीजन-होमोग्लोबिन से लगभग 300 गुना अधिक स्थायी संकुल है। जब रक्त में कार्बोक्सीहीमोग्लोबिन की मात्रा 3–4 प्रतिशत तक पहुँच जाती है, तब रक्त में ऑक्सीजन ले जाने की क्षमता काफी कम हो जाती है। ऑक्सीजन की इस न्यूनता से सिरदर्द, नेत्रदृष्टि की क्षीणता, तंत्रकीय आवेग में न्यूनता, हृदयवाहिका में तंत्र अव्यवस्था आदि की विसंगतियाँ हो जाती हैं। यही कारण है कि लोगों को धूम्रपान नहीं करने की सलाह दी जाती है। गर्भवती महिलाओं के रक्त में कार्बन मोनोऑक्साइड CO की बढ़ी मात्रा कालपूर्व जन्म, स्वत: गर्भपात एवं बच्चों में विरूपता का कारण है। यह इतनी विषैली है कि 1300 पी.पी.एम. की सांद्रता आधे घंटे में प्राणघातक हो जाती है।

(ii) कार्बन डाइऑक्साइड– श्वसन, जीवाश्म ईंधन का दहन, सीमेन्ट निर्माण में काम आने वाले चूना-पत्थर आदि से वायुमंडल में कार्बन डाइऑक्साइड (CO_2) निर्गमित होती है। कार्बन डाइऑक्साइड गैस केवल क्षोभमंडल में होती है। सामान्यत: वायुमंडल में इसकी मात्रा आयतन के अनुसार 0.03% होती है। जीवाश्म ईंधन के अधिक प्रयोग से वायुमंडल में कार्बन डाइऑक्साइड की अधिक मात्रा निर्गमित होती है। कार्बन डाइऑक्साइड की अधिकता हरित पौधों द्वारा कम कर दी जाती है, जिससे वायुमंडल में CO_2 की यथेष्ट मात्रा बनी रहती है। वातावरण में CO_2 की मात्रा बनाए रखना आवश्यक होता है। हरे पौधों में प्रकाश-संश्लेषण के लिए CO_2 की आवश्यकता होती है। फलत: ऑक्सीजन मुक्त होती है। इसलिए संतुलित चक्र बना रहता है। जैसा आप जानते हैं, वनों के कटने तथा जीवाश्म ईंधन के अधिक दहन के कारण वायुमंडल में CO_2 की मात्रा बढ़ गई है तथा पर्यावरण-संतुलन बिगड़ गया है। कार्बन डाइऑक्साइड की यही बढ़ी हुई मात्रा भूमंडलीय तापवृद्धि के लिए उत्तरदायी है।

भूमंडलीय तापवृद्धि एवं हरितगृह प्रभाव (Global Warming and Greenhouse Effect)

सौर ऊर्जा का 75% भाग पृथ्वी की सतह द्वारा अवशोषित कर लिया जाता है, जिससे इसके ताप में वृद्धि होती है। शेष ऊष्मा वायुमंडल में पुन: विकिरित हो जाती है। ऊष्मा का कुछ भाग वायुमंडल में उपस्थित गैसों (जैसे–कार्बन डाइऑक्साइड, ओजोन, क्लोरोफ्लोरो कार्बन यौगिकों तथा जलवाष्प) द्वारा प्रग्रहित कर लिया जाता है, जिससे वायुमंडल के ताप में वृद्धि होती है। यही भूमंडलीय तापवृद्धि का कारण है।

हम जानते हैं कि ठंडे स्थानों पर फूल, सब्जियाँ, फल आदि काँच-आवरण क्षेत्र (जिसे 'हरितगृह' कहते हैं) में विकसित होते हैं। क्या आप जानते हैं कि हम मनुष्य भी हरितगृह में रहते हैं? यद्यपि हम किसी काँच द्वारा आवरित नहीं रहते हैं, तथापि वायु का एक आवरण, जिसे 'वायुमंडल' कहते हैं, शताब्दियों से पृथ्वी का ताप स्थिर रखे हुए हैं, परंतु आजकल इसमें धीमा परिवर्तन हो रहा है। जिस प्रकार हरितगृह में काँच सूर्य की गरमी को अंदर थामे रखता है, उसी प्रकार वायुमंडल सूर्य की ऊष्मा को पृथ्वी के निकट अवशोषित कर लेता है तथा इसे गरम बनाए रखता है। इसे 'प्राकृतिक हरितगृह प्रभाव' कहते हैं, क्योंकि यह पृथ्वी के तापमान की रक्षा करके जीवन-योग्य बनाता है। दृश्यप्रकाश हरितगृह में पारदर्शी काँच में से गुजरकर सूर्य के विकिरण मृदा तथा पौधों को गरम रखते हैं। गरम मृदा तथा पौधे उष्मीय क्षेत्र के अवरक्त विकिरणों का उत्सर्जन करते हैं। चूँकि इस विकिरण के लिए काँच अपारदर्शक होता है, अत: यह इन विकिरणों को आंशिक रूप से अवशोषित तथा शेष को परावर्तित करता है। यह क्रियाविधि सौर-ऊर्जा को हरितगृह में संग्रहीत रखती है। इसी प्रकार कार्बन डाइऑक्साइड के अणु ऊष्मा को संग्रहीत कर लेते हैं, क्योंकि ये सूर्य के प्रकाश के लिए पारदर्शक होते हैं, ऊष्मा विकिरणों के लिए नहीं। यदि कार्बन डाइऑक्साइड की मात्रा 0.03% से अधिक हो जाती है, तो प्राकृतिक हरितगृह का संतुलन बिगड़ जाता है। भूमंडलीय तापवृद्धि में कार्बन डाइऑक्साइड का विशिष्ट योगदान है।

कार्बन डाइऑक्साइड के अतिरिक्त अन्य हरितगृह गैसें, मेथैन (CH_4), जलवाष्प, नाइट्रसऑक्साइड (N_2O), क्लोरो-

© NCERT not to be republished

फ्लोरोकार्बन तथा ओजोन हैं। ऑक्सीजन की अनुपस्थिति में जब वनस्पतियों को जलाया, पचाया अथवा सड़ाया जाता है, तब मेथैन उत्पन्न होती है। धान के क्षेत्रों, कोयले की खानों, दलदली क्षेत्रों तथा जीवाश्म ईंधनों द्वारा अधिक मात्रा में मेथैन उत्पन्न होती है। क्लोरोफ्लोरोकार्बन मनुष्य द्वारा निर्मित रसायन है, जो वायुप्रशीतक आदि में काम आता है। क्लोरोफ्लोरोकार्बन भी ओजोन-परत को हानि पहुँचा रहे हैं (खंड 14.2.2)। नाइट्रस ऑक्साइड (N_2O) वातावरण में प्राकृतिक रूप से उत्पन्न होता है, परंतु पिछले कुछ वर्षों में जीवाश्म ईंधन एवं उर्वरकों के अधिक प्रयोग से इसकी मात्रा में उल्लेखनीय वृद्धि हुई है। यदि इसी प्रकार तापवृद्धि का क्रम बना रहा, तो ध्रुवों पर स्थित हिमनदों के पिघलने की दर अधिक होगी, जिससे समुद्र के जल-स्तर में वृद्धि के फलस्वरूप पृथ्वी के निचले स्थानों में जल भर जाएगा। भूमंडलीय तापवृद्धि के कारण बहुत से संक्रामक रोगों, जैसे—डेंगू, मलेरिया, पीत ज्वर, निद्रा रोग आदि में वृद्धि होती है।

अम्लवर्षा (Acid rain)

हम जानते हैं कि वायुमंडल में उपस्थित कार्बन डाइऑक्साइड द्वारा जल से की गई अभिक्रिया के फलस्वरूप उत्पन्न H^+ आयन के कारण वर्षाजल की pH सामान्यत: 5.6 होती है—

$$H_2O\,(l) + CO_2\,(g) \rightarrow H_2CO_3\,(aq)$$

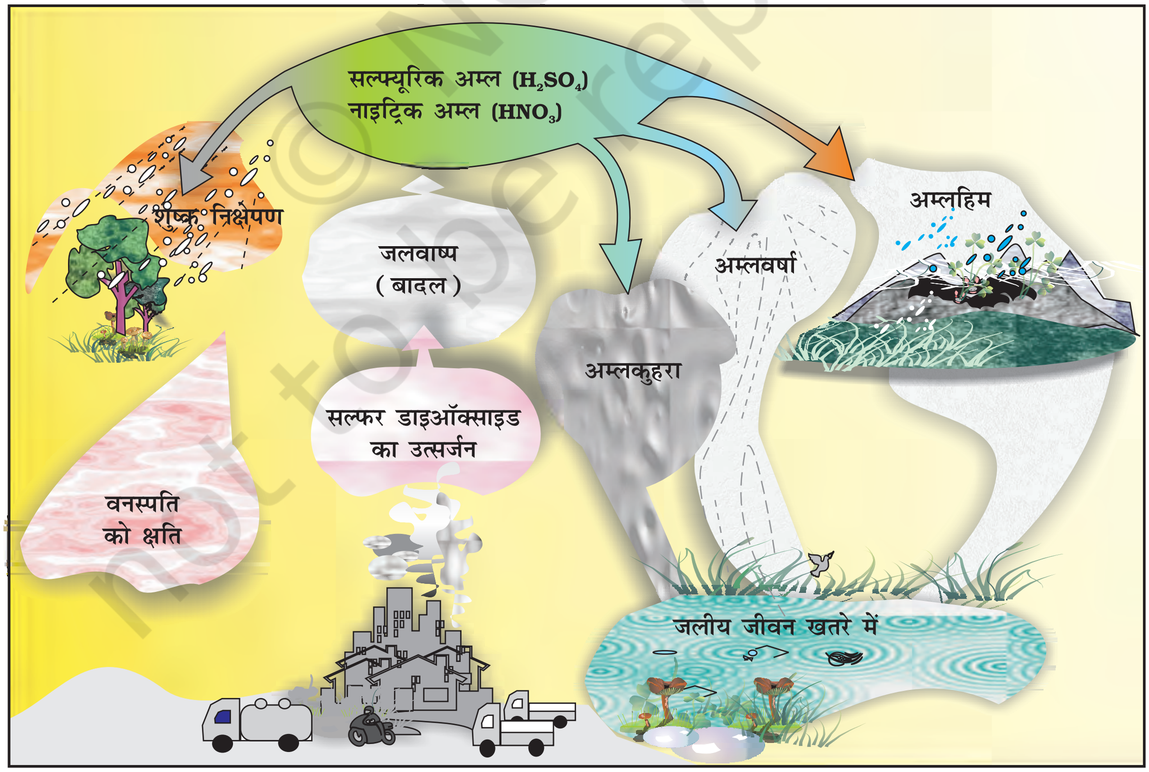
$$H_2CO_3\,(aq) \rightarrow H^+(aq) + (aq)$$

जब वर्षा की *p*H 5.6 से कम हो जाती है, तो इसे 'अम्लवर्षा' कहते हैं।

'अम्लवर्षा' में वायुमंडल से पृथ्वी-सतह पर अम्ल निक्षेपित हो जाता है। अम्लीय प्रकृति के नाइट्रोजन एवं सल्फर के ऑक्साइड वायुमंडल में ठोस कणों के साथ हवा में बहकर या तो ठोस रूप में अथवा जल में द्रव रूप में कुहासे से या हिम की भाँति निक्षेपित होते हैं (चित्र 14.1)।

पुनः विचार करें

भूमंडलीय तापवृद्धि को कम करने के लिए हम क्या कर सकते हैं? चूँकि जीवाश्म ईंधन को जलाने तथा वनों को काटने से वायुमंडल में हरितगृह गैसों में वृद्धि हो रही है, अत: इसके सुचारु, बुद्धिमत्ता एवं न्यायपूर्ण उपयोग के उपाय हमें तलाशने होंगे, जो भूमंडलीय तापवृद्धि को कम करने में सहायक हों। इसका एक साधारण उपाय परिस्थितियों को ध्यान में रखकर यातायात के व्यक्तिगत साधनों का कम प्रयोग साइकिल को प्रोत्साहन देना तथा जनसाधारण के यातायात-साधनों को काम से लेना अथवा कारपूल का प्रयोग आदि है। अधिक पौधे लगाकर हरित-आवरण को बढ़ाने का प्रयास हमें करना



चित्र 14.1 अम्ल-निक्षेपण

© NCERT not to be republished

चाहिए। शुष्क पत्तियों, लकड़ी आदि को नहीं जलाना चाहिए। जनसाधारण के कार्यस्थलों पर धूम्रपान करना गैर-कानूनी है। चूँकि यह केवल धूम्रपान करने वाले व्यक्ति के लिए ही नहीं, अपितु आस-पास खड़े अन्य व्यक्तियों के लिए भी हानिकारक होता है। अत: हमें इसे त्यागना चाहिए। अनेक व्यक्ति हरित गृहप्रभाव तथा भूमंडलीय तापवृद्धि के बारे में नहीं जानते हैं। उन्हें इस तथ्य से अवगत कराना चाहिए।

अम्लवर्षा मानवीय क्रियाकलापों का उपोत्पाद होती है, जो वातावरण में नाइट्रोजन तथा सल्फर के ऑक्साइड निर्गमित करती है। जैसा पूर्व में बताया जा चुका है, जीवाश्म-ईंधन (जैसे– कोयला, शक्ति-संयंत्रों, भट्टियों तथा मोटर इंजनों में डीजल और पेट्रोल, (जिसमें सल्फर तथा नाइट्रोजन पदार्थ होते हैं) के दहन पर सल्फर डाइऑक्साइड तथा नाइट्रोजन ऑक्साइड उत्पन्न होते हैं। SO_2 तथा NO_2 ऑक्सीकरण के पश्चात् जल के साथ अभिक्रिया करके अम्लवर्षा में प्रमुख योगदान देते हैं, क्योंकि प्रदूषित वायु में सामान्यत: कणिकीय द्रव्य उपस्थित होते हैं, जो ऑक्सीकरण को उत्प्रेरित करते हैं।

$$2SO_2\,(g) + O_2\,(g) + 2H_2O\,(l) \rightarrow 2H_2SO_4\,(aq)$$

$$4NO_2\,(g) + O_2\,(g) + 2H_2O\,(l) \rightarrow 4HNO_3\,(aq)$$

इसमें अमोनियम लवणों का भी निर्माण होता है, जो वायुमंडलीय धुंध (एरॉसॉल के सूक्ष्म कण) के रूप में दृश्यमान होते हैं। वर्षा की बूँदों में ऑक्साइड तथा अमोनियम लवणों के एरोसॉल कण के फलस्वरूप नम विक्षेपण (Wet Deposition) होता है। ठोस तथा द्रव भूमि-सतहों द्वारा SO_2 सीधे अवशोषित हो जाते हैं। इस प्रकार शुष्क निक्षेपण (Dry Deposition) होता है।

अम्लवर्षा कृषि, पेड़-पौधों आदि के लिए हानिकारक होती है, क्योंकि यह इनकी वृद्धि के लिए आवश्यक पोषक तत्वों को घोलकर पृथक् कर देती है। यह मनुष्यों तथा जानवरों में श्वसन-अवरोध उत्पन्न करती है। जब यह सतही जल के साथ बहकर नदी एवं झीलों तक पहुँचती है, तो जलीय परिस्थितियों के पौधों एवं जंतुओं के जीवन को प्रभावित करती है। अम्लवर्षा के कारण जल के पाइपों का संक्षारण होता है, जिससे आयरन, लेड, कॉपर आदि धातुएँ घुलकर पेयजल में पहुँच जाती हैं। अम्लवर्षा पत्थर एवं धातुओं से बनी संरचनाओं, भवनों, आदि को नष्ट करती है। हमारे देश में ताजमहल जैसी ऐतिहासिक इमारतें अम्लवर्षा से दुष्प्रभावित हो रही हैं।

क्रियाकलाप-1

आप अपने नजदीकी क्षेत्रों के जल से विभिन्न नमूने एकत्र करके उनकी pH ज्ञात करें। परिणामों की चर्चा अपनी कक्षा में करें। आइए, इस बात पर चर्चा करें कि अम्लवर्षा को कम कैसे किया जाए।

वायुमंडल में सल्फर डाइऑक्साइड (SO_2) तथा नाइट्रोजन डाइऑक्साइड (NO_2) के उत्सर्जन को कम करके अम्लवर्षा को कम किया जा सकता है। हमें यातायात के व्यक्तिगत साधनों का कम प्रयोग करना चाहिए तथा शक्ति-संयंत्रों एवं उद्योगों में कम सल्फर मात्रा वाला जीवाश्म ईंधन काम में लेना चाहिए। हमें कोयले के स्थान पर प्राकृतिक गैस का प्रयोग या कम सल्फर से युक्त कोयले को ईंधन के रूप में काम में लाना चाहिए। कार में उत्प्रेरकीय परिवर्तक उपयोग में लेने चाहिए, ताकि वह वायुमंडल में उत्सर्जित धूम्र के प्रभाव को न्यूनतम कर सके। उत्प्रेरकीय परिवर्तन का प्रमुख अवयव सिरेमिक निर्मित मधुकोश होता है, जिस पर दुर्लभ धातुओं (जैसे– Pd, Pt तथा Rh) की परत चढ़ी होती है। निर्गमित गैस, जिसमें बिना जला ईंधन CO तथा NO_x होते हैं, को जब 573K पर उत्प्रेरकीय परिवर्तक में से गुजारा जाता है, तब यह इन्हें CO_2 तथा N_2 में परिवर्तित कर देता है। हम मृदा में चूर्णीय चूना- पत्थर मिलाकर मृदा की अम्लीयता को कम कर सकते हैं। अधिकतर व्यक्ति अम्लवर्षा तथा इसके हानिकारक प्रभावों के बारे में नहीं जानते हैं। हम उन्हें सूचनाएँ देकर जागरूक कर सकते हैं तथा प्रकृति को बचा सकते हैं।

ताजमहल एवं अम्लवर्षा

आगरा शहर में स्थित ताजमहल के चारों ओर की वायु में सल्फर तथा नाइट्रोजन ऑक्साइड की उच्च सांद्रता उपस्थित है। यह इस क्षेत्र के चारों ओर अधिक मात्रा में शक्ति संयंत्र एवं उद्योगों के कारण है। घरेलू कार्यों में ईंधन के रूप में न्यून गुणवत्ता वाला कोयला, केरोसिन तथा लकड़ी का उपयोग करने पर यह समस्या बढ़ती है, जिसके फलस्वरूप अम्लवर्षा ताजमहल के संगमरमर ($CaCO_3$) से क्रिया करती है ($CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$) तथा संपूर्ण विश्व को आकर्षित करने वाले इस अद्भुत स्मारक को हानि पहुँचाती है। अम्लवर्षा के कारण यह स्मारक धीरे-धीरे क्षत हो रहा है तथा अपना प्राकृतिक रंग एवं आभा खोता जा रहा है। इस स्मारक को नष्ट होने से बचाने के लिए भारत सरकार ने सन् 1995 में एक कार्य-योजना प्रारंभ करने की घोषणा की। मथुरा तेलशोधन संयंत्र ने विषैली गैसों के उत्सर्जन को नियंत्रित करने के लिए पूर्व में ही उपयुक्त कदम उठा लिए हैं।

इस योजना के अंतर्गत 'ताज ट्रैपीज़ियम' की वायु को स्वच्छ करना है। इस क्षेत्र में आगरा, फीरोज़ाबाद, मथुरा तथा भरतपुर

© NCERT not to be republished

नगर सम्मिलित हैं। इसके अनुसार, ट्रैपीज़ियम स्थित 2000 से भी अधिक उद्योग ईंधन के रूप में कोयला अथवा तेल के स्थान पर प्राकृतिक गैस अथवा एल.पी.जी. का उपयोग करेंगे। इसके लिए एक नयी प्राकृतिक गैस पाइप लाइन बिछाई जा रही है, जिसकी सहायता से इस क्षेत्र में प्रतिदिन 5 लाख घनमीटर प्राकृतिक गैस लाई जाएगी। शहरों में रहनेवाले व्यक्तियों को इस बात के लिए प्रोत्साहित किया जाएगा कि वे दैनिक जीवन में कोयले, केरोसीन अथवा लकड़ी के स्थान पर एल.पी.जी. का ही उपयोग करें। इसके अतिरिक्त ताज के आसपास के राष्ट्रीय राजमार्गों पर चलने वाले यातायात के साधनों में कम सल्फर से युक्त डीजल का उपयोग करने के लिए प्रेरित किया जाएगा।

2. कणिकीय प्रदूषक

कणिकीय पदार्थ वायु में निलंबित सूक्ष्म ठोस कण अथवा द्रवीय बूँद होते हैं। यह मोटरवाहनों के उत्सर्जन, अग्नि के धूम्र, धूलकण तथा उद्योगों की राख होते हैं। वायुमंडल में कणिकाएँ जीवित तथा अजीवित–दोनों प्रकार की हो सकती हैं। जीवित कणिकाओं में जीवाणु, कवक, फफूंद, शैवाल आदि सम्मिलित हैं। हवा में पाए जाने वाले कुछ कवक मनुष्य में एलर्जी उत्पन्न करते हैं। ये पौधों के रोग भी उत्पन्न कर सकते हैं।

कणिकाओं को उनकी प्रकृति एवं आकार के आधार पर इस प्रकार वर्गीकृत किया जा सकता है–

(क) धूम कणिकाओं में ठोस एवं ठोस-द्रव कणों के मिश्रण होते हैं, जो कार्बनिक द्रव्य के दहन के दौरान उत्पन्न होते हैं। जैसे–सिगरेट का धुआँ, जीवाश्म ईंधन के दहन से प्राप्त धूम, गंदगी का ढेर, सूखी पत्तियाँ, तेल-धूम्र आदि।

(ख) धूल में बारीक छोटे कण (व्यास 1–4μm से ऊपर) होते हैं, जो ठोस पदार्थों के पीसने, कुचलने एवं आरोपण से बनते हैं। ब्लास्ट से प्राप्त बालू, लकड़ी के कार्य से प्राप्त लकड़ी का बुरादा, कोयले का बुरादा, कारखानों से उड़ने वाली राख एवं सीमेन्ट, धुएँ के गुबार आदि इस प्रकार के उत्सर्जन के कुछ प्रारूपिक उदाहरण हैं।

(ग) फैले हुए द्रव-कणों एवं वाष्प के हवा में संघनन से कोहरा उत्पन्न होता है। उदाहरणार्थ–सल्फ्यूरिक अम्ल का कोहरा तथा शाकनाशी एवं कीटनाशी, जो अपने लक्ष्य से भटककर हवा से गमन करते हैं एवं कोहरा बनाते हैं।

(घ) धूम्र साधारणतया वाष्पों के ऊर्ध्वपातन, आसवन, क्वथन एवं अन्य रासायनिक अभिक्रियाओं के दौरान संघनन के कारण बनते हैं। प्रायः कार्बनिक विलायक-धातुएँ एवं धात्विक ऑक्साइड धूम्र-कणों का निर्माण करते हैं।

कणिक प्रदूषकों का प्रभाव मुख्यतया उनके कणों के आकार पर निर्भर करता है। हवा में ले जाए जानेवाले कण, जैसे–धूल, धूम, कोहरा आदि मानवीय स्वास्थ्य के लिए हानिकारक हैं। 5 माइक्रोन से बड़े कणिक प्रदूषक नासिकाद्वार में जमा हो जाते हैं, जबकि लगभग 1.0 माइक्रोन के कण फेफड़ों में आसानी से प्रवेश कर जाते हैं।

वाहनों द्वारा उत्सर्जित लेड एक मुख्य वायु-प्रदूषक है। लेडयुक्त पेट्रोल भारतीय शहरों में वायुधारित लेड-उत्सर्जन का मुख्य स्रोत है। अधिकतर शहरों में लेडविहीन (सीसारहित) पेट्रोल का उपयोग करके इस समस्या पर काबू पाया जा सकता है। लाल रक्त कोशिकाओं के विकसित एवं परिपक्व होने में लेड बाधा उत्पन्न करता है।

धूम-कोहरा (Smog)

'धूम-कोहरा' शब्द 'धूम' एवं 'कोहरे' से मिलकर बना है। विश्व के अनेक शहरों में प्रदूषण इसका आम उदाहरण है। धूम कोहरे दो प्रकार के होते हैं–

(क) सामान्य धूम कोहरा (जो ठंडी नम जलवायु में होता है) धूम, कोहरे एवं सल्फर डाइऑक्साइड का मिश्रण है। रासायनिक रूप से यह एक अपचायक मिश्रण है। अतः इसे 'अपचायक धूम-कोहरा' भी कहते हैं।

(ख) प्रकाश रासायनिक धूम कोहरा जो उष्ण, शुष्क एवं साफ धूपमयी जलवायु में होता है, स्वचालित वाहनों तथा कारखानों से निकलने वाले नाइट्रोजन के ऑक्साइडों तथा हाइड्रोकार्बनों पर सूर्यप्रकाश की क्रिया के कारण उत्पन्न होता है। प्रकाश रासायनिक धूम कोहरे की रासायनिक प्रकृति ऑक्सीकारक है। चूँकि इसमें ऑक्सीकारक अभिकर्मकों की सांद्रता उच्च रहती है, अतः इसे 'ऑक्सीकारक धूम कोहरा' कहते हैं।

प्रकाश रासायनिक धूम कोहरे का निर्माण (Formation Of Photochemical Smog)

जब जीवाश्म ईंधनों का दहन होता है, तब पृथ्वी के वातावरण में कई प्रदूषक उत्सर्जित होते हैं। इनमें से में दो प्रदूषक हाइड्रोकार्बन (अदहित ईंधन) एवं नाइट्रिक ऑक्साइड (NO) है। जब इन प्रदूषकों का स्तर पर्याप्त ऊँचा हो जाता है, तब सूर्यप्रकाश से इनकी अन्योन्य क्रिया के कारण शृंखला अभिक्रिया होती हैं, जिसमें NO नाइट्रोजन डाइऑक्साइड (NO_2) में परिवर्तित हो जाती है। यह NO_2 सूर्यप्रकाश से ऊर्जा ग्रहण कर पुनः

नाइट्रिक ऑक्साइड एवं मुक्त ऑक्सीजन में विघटित हो जाती है (चित्र 14.2)।

$$NO_2(g) \xrightarrow{h\nu} NO(g) + O(g) \quad \text{(i)}$$

ऑक्सीजन परमाणु अत्यधिक क्रियाशील होने के कारण O_2 के साथ संयुक्त होकर ओजोन में परिवर्तित हो सकता है–

$$O(g) + O_2(g) \rightarrow O_3(g) \quad \text{(ii)}$$

उपर्युक्त अभिक्रिया में निर्मित O_3 शीघ्रतापूर्वक अभिक्रिया (i) में विरचित NO(g) के साथ अभिक्रिया कर पुनः NO_2 बनाती है। NO_2 एक भूरी गैस है, जिसका उच्च स्तर धुंध का कारण हो सकता है।

$$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g) \quad \text{(iii)}$$

ओजोन एक जहरीली गैस है। NO_2 एवं O_3 दोनों ही प्रबल ऑक्सीकारक हैं। इस कारण प्रदूषित वायु में उपस्थित अदहित हाइड्रोकार्बनों के साथ अभिक्रिया करके कई रसायनों, जैसे–फार्मेल्डिहाइड, एक्रोलीन एवं परॉक्सीऐसीटिल नाइट्रेट (PAN) का निर्माण करते हैं।

$$3CH_4 + 2O_3 \rightarrow \underset{\text{फार्मेल्डिहाइड}}{3CH_2 = O} + 3H_2O$$

$$\underset{\text{एक्रोलीन}}{CH_2 = CHCH = O} \qquad \underset{\text{परॉक्सीऐसीटिल नाइट्रेट (PAN)}}{CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}OONO_2}$$

प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरे के प्रभाव

प्रकाश रासायनिक धूम्र कोहरे के सामान्य घटक ओजोन, नाइट्रिक ऑक्साइड, एक्रोलीन, फार्मेल्डिहाइड एवं परॉक्सीऐसीटिल नाइट्रेट (PAN) हैं। प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरे के कारण भी गंभीर स्वास्थ्य-समस्याएँ होती हैं। ओजोन एवं नाइट्रिक ऑक्साइड नाक एवं गले में जलन पैदा करते हैं। इनकी उच्च सांद्रता से सरदर्द, छाती में दर्द, गले का शुष्क होना, खाँसी एवं श्वास अवरोध हो सकता है। प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरा रबर में दरार उत्पन्न करता है एवं पौधों पर हानिकारक प्रभाव डालता है। यह धातुओं, पत्थरों, भवन-निर्माण के पदार्थों एवं रंगी हुई सतहों (Painted Surfaces) का क्षय भी करता है।

प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरे का नियंत्रण कैसे किया जा सकता है?

प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरे को नियंत्रित या कम करने के लिए कई तकनीकों का उपयोग किया जाता है। यदि हम प्रकाश

चित्र 14.2 प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरा वहाँ घटित होता है, जहाँ यातायात-प्रदूषकों पर सूर्य का प्रकाश क्रिया करता है।

© NCERT not to be republished

रासायनिक धूम-कोहरे के प्राथमिक पूर्वगामी, जैसे–NO_2 एवं हाइड्रोकार्बन को नियंत्रित कर लें, तो द्वितीयक पूर्वगामी जैसे–ओजोन एवं PAN तथा प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरा स्वत: ही कम हो जाएगा। सामान्यतया स्वचालित वाहनों में उत्प्रेरित परिवर्तक उपयोग में लाए जाते हैं, जो वायुमंडल में नाइट्रोजन ऑक्साइड एवं हाइड्रोकार्बन के उत्सर्जन को रोकते हैं। कुछ पौधों (जैसे–पाईनस, जुनीपेरस, क्वेरकस, पायरस तथा विटिस), जो नाइट्रोजन ऑक्साइड का उपापचय कर सकते हैं, का रोपण इस संदर्भ में सहायक हो सकता है।

14.2.2 समतापमंडलीय प्रदूषण

ओजोन का विरचन एवं विघटन

ऊपरी समतापमंडल में ओजोन (O_3) की प्रचुर मात्रा होती है, जो सूर्य से आनेवाले हानिकारक पराबैगनी (UV) विकिरणों (λ–225 nm) से हमें बचाती है। ये विकिरण त्वचा-कैन्सर (मेलोनोमा) के कारण बनते हैं। अत: ओजोन-कवच को बचाए रखना महत्त्वपूर्ण है।

पराबैगनी विकिरणों की डाइऑक्सीजन (अणु) से प्रतिक्रिया का उत्पाद समतापमंडल में उपस्थित ओजोन है। पराबैगनी विकिरण आणविक ऑक्सीजन को मुक्त ऑक्सीजन (O) परमाणुओं में विखंडित कर देते हैं। आण्विक ऑक्सीजन से संयुक्त होकर ये ऑक्सीजन परमाणु ओजोन बनाते हैं।

$$O_2\,(g) \xrightarrow{UV} O(g) + O(g)$$

$$O(g) + O_2\,(g) \underset{}{\overset{UV}{\rightleftharpoons}} O_3\,(g)$$

ओजोन ऊष्मागतिकीय रूप से अस्थायी होती है एवं आण्विक ऑक्सीजन में विघटित हो जाती है। इस प्रकार ओजोन के निर्माण एवं विघटन में एक गतिकीय साम्य स्थापित हो जाता है। अभी हाल ही के वर्षों में समतापमंडल में कुछ रसायनों की उपस्थिति के कारण ओजोन की इस सुरक्षा-परत में अवक्षय की सूचनाएँ हैं। ओजोन परत में अवक्षय का मुख्य कारण क्लोरो-फ्लोरोकार्बन यौगिकों (CFCs) का उत्सर्जन है। जिन्हें 'फ्रियोन' भी कहा जाता है। ये यौगिक अक्रिय, अज्वलनशील, विषहीन कार्बनिक अणु हैं। अत: इनका उपयोग रेफ्रिजरेटर, एयर कन्डीशनर आदि में तथा प्लास्टिक फोम के निर्माण एवं कंप्यूटर उद्योग में कंप्यूटर के पुर्जों की सफाई करने में होता है।

CFCs एक बार वायुमंडल में उत्सर्जित होने पर वायुमंडल की अन्य गैसों से मिश्रित होकर सीधे समतापमंडल में पहुँच जाते हैं। समतापमंडल में ये शक्तिशाली विकिरणों द्वारा विघटित होकर क्लोरीन मुक्त मूलक उत्सर्जित करते हैं।

$$CF_2Cl_2\,(g) \xrightarrow{hv} \dot{C}l\,(g) + \dot{C}F_2Cl(g) \quad \ldots(i)$$

क्लोरीन मुक्त मूलक तब समतापमंडलीय ओजोन से अभिक्रिया करके क्लोरीन मोनोऑक्साइड मूलक तथा आण्विक ऑक्सीजन बनाते हैं।

$$\dot{C}l\,(g) + O_3\,(g) \rightarrow Cl\dot{O}\,(g) + O_2\,(g) \quad \ldots(ii)$$

क्लोरीन मोनोऑक्साइड मूलक परमाण्वीय ऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया करके अधिक क्लोरीन मूलक उत्पन्न करता है।

$$\dot{C}lO\,(g) + O\,(g) \rightarrow \dot{C}l\,(g) + O_2\,(g) \quad \ldots(iii)$$

क्लोरीन मूलक लगातार पुनर्योजित होते रहते हैं एवं ओजोन को विखंडित करते हैं। इस प्रकार CFC समतापमंडल में क्लोरीन मूलकों को उत्पन्न करनेवाले एवं ओजोन-परत को हानि पहुँचाने वाले परिवहनीय कारक हैं।

ओजोन-छिद्र

सन् 1980 में वायुमंडलीय वैज्ञानिकों ने अंटार्कटिका पर कार्य करते हुए दक्षिणी ध्रुव के ऊपर ओजोन परत के क्षय, जिसे सामान्य रूप से 'ओजोन-छिद्र' कहा जाता है, के बारे में बताया।

यह पाया गया कि ओजोन छिद्र के लिए परिस्थितियों का एक विशेष समूह उत्तरदायी था। गरमी में नाइट्रोजन डाइऑक्साइड परमाणुओं (अभिक्रिया iv) एवं क्लोरीन परमाणुओं (अभिक्रिया v) से अभिक्रिया करके क्लोरीन सिंक बनाते हैं, जो ओजोन-क्षय को काफी हद तक रोकता है।

जबकि सर्दी के मौसम में विशेष प्रकार के बादल, जिन्हें 'ध्रुवीय समतापमंडलीय बादल' कहा जाता है, अंटार्कटिका के ऊपर बनते हैं। ये बादल एक प्रकार की सतह प्रदान करते हैं, जिस पर बना हुआ क्लोरीन नाइट्रेट (अभिक्रिया iv) जलयोजित होकर हाइपोक्लोरस अम्ल बनाता है (अभिक्रिया vi)। अभिक्रिया में उत्पन्न हाइड्रोजन क्लोराइड से भी अभिक्रिया करके यह आण्विक क्लोरीन देता है।

$$Cl\dot{O}\,(g) + NO_2\,(g) \rightarrow ClONO_2\,(g) \quad (iv)$$

$$\dot{C}l\,(g) + CH_4\,(g) \rightarrow CH_3\,(g) + HCl\,(g) \quad (v)$$

$$ClONO_2\,(g) + H_2O\,(g) \rightarrow HOCl\,(g) + HNO_3\,(g) \quad (vi)$$

$$ClONO_2\,(g) + HCl\,(g) \rightarrow Cl_2\,(g) + HNO_3\,(g) \quad (vii)$$

बसंत में अंटार्कटिका पर जब सूर्य का प्रकाश लौटता है, तब सूर्य की गरमी बादलों को विखंडित कर देती है

© NCERT not to be republished

HOCl तथा Cl_2 सूर्यप्रकाश से अपघटित हो जाते हैं (अभिक्रिया viii तथा ix)।

$$HOCl(g) \xrightarrow{hv} OH + Cl(g) \quad \text{(viii)}$$

$$Cl_2(g) \xrightarrow{hv} 2Cl(g) \quad \text{(ix)}$$

जैसा पूर्व में बताया गया है, उत्पन्न क्लोरीन मूलक, ओजोन-क्षय के लिए श्रृंखला अभिक्रिया प्रारंभ कर देते हैं।

ओजोन-परत के क्षय के प्रभाव

ओजोन परत के क्षय के साथ अधिकाधिक पराबैगनी विकिरण क्षोभमंडल में छनित होते हैं। पराबैगनी विकिरण से त्वचा का जीर्णन, मोतियाबिंद, सनबर्न, त्वचा-केन्सर, कई पादपप्लवकों की मृत्यु, मत्स्य उत्पादन की क्षति आदि होते हैं। यह भी देखा गया है कि पौधों के प्रोटीन पराबैगनी विकिरणों से आसानी से प्रभावित हो जाते हैं, जिससे कोशिकाओं का हानिकारक उत्परिवर्तन होता है। इससे पत्तियों के रंध्र से जल का वाष्पीकरण भी बढ़ जाता है, जिससे मिट्टी की नमी कम हो जाती है। बढ़े हुए पराबैगनी विकिरण रंगों एवं रेशों को भी हानि पहुँचाते हैं, जिससे रंग जल्दी हलके हो जाते हैं।

14.3 जल-प्रदूषण

जीवन के लिए जल अनिवार्य है। हम जल को साधारणतया शुद्ध मानते हैं, परंतु हमें जल की गुणवत्ता सुनिश्चित करनी चाहिए। जल का प्रदूषण मानवीय क्रियाकलापों से शुरू होता है। विभिन्न प्रक्रमों के माध्यम से प्रदूषण सतह या भौम जल तक आता है। प्रदूषण के सुज्ञात स्रोत या स्थानों को 'बिंदु-स्रोत' कहा जाता है। उदाहरण के लिए-नगरपालिका पाइप या औद्योगिक अपशिष्ट विसर्जन पाइप, जहाँ से प्रदूषक जल-स्रोत में प्रवेश करते हैं। प्रदूषण के अबिंदु स्रोत वे हैं, जहाँ पर प्रदूषण का स्रोत आसानी से पहचाना न जा सके। उदाहरणार्थ- कृषि-अपशिष्ट (खेतों, जानवरों एवं कृषि-भूमि से), अम्लवर्षा, तीव्र जल-निकासी (गलियों, उद्यानों, लॉन) आदि। सारणी 14.1 में जल के मुख्य प्रदूषण तथा उनके स्रोत दर्शाए गए हैं।

14.3.1 जल-प्रदूषण के कारण

(i) **रोगजनक-** सबसे ज्यादा गंभीर जल-प्रदूषक रोगों के कारकों को 'रोगजनक' कहा जाता है। रोगजनकों में जीवाणु एवं अन्य जीव हैं, जो घरेलू सीवेज एवं पशु-अपशिष्ट द्वारा जल में प्रवेश करते हैं। मानव-अपशिष्ट में *एशरिकिआ कोली, स्ट्रेप्ट्रोकॉकस फेकेलिस* आदि जीवाणु होते हैं, जो जठरांत्र बीमारियों के कारण होते हैं।

(ii) **कार्बनिक अपशिष्ट**-अन्य मुख्य जल-प्रदूषक कार्बनिक पदार्थ (जैसे-पत्तियाँ, घास, कूड़ा-कर्कट आदि) हैं। वे जल को प्रदूषित करते हैं। जल में पादप प्लवकों की अधिक बढ़ोतरी भी जल-प्रदूषण का एक कारण है।

बैक्टीरिया की बृहत् संख्या जल में कार्बनिक पदार्थों का अपघटन करती है। यह जल में विलेय ऑक्सीजन का उपभोग करती है। जल-विलयन में घुलित ऑक्सीजन सीमित होती है। ठंडे जल में घुलित ऑक्सीजन की सांद्रता 10 पीपीएम तक हो सकती है, जबकि वायु में यह करीब 2,00,000 पीपीएम है। यही कारण है कि जल में कार्बनिक पदार्थ के अपघटित होने की थोड़ी-सी मात्रा भी इसमें ऑक्सीजन का क्षय कर सकती है। जल में घुलित ऑक्सीजन जलीय जीवन के लिए बहुत महत्त्वपूर्ण है। यदि जल में घुलित ऑक्सीजन की सांद्रता 6 पीपीएम से नीचे हो जाए, तो मछलियों का विकास रुक जाता है। जल में ऑक्सीजन या तो वातावरण या कई जलीय पौधों द्वारा दिन में प्रकाश-संश्लेषण प्रक्रम से पहुँचती है। रात में

सारणी 14.1 मुख्य जल-प्रदूषक

प्रदूषक	स्रोत
सूक्ष्म जीव	घरेलू सीवेज
कार्बनिक अपशिष्ट	घरेलू सीवेज, पशु-अपशिष्ट, सड़े हुए मृत पशु तथा पौधे, खाद्य-संसाधन, कारखानों से विसर्जन
पादप पोषक	रासायनिक उर्वरक
विषाक्त भारी धातु	उद्योग तथा रसायन कारखाने
तलछट	कृषि तथा विपट्टी खनन के कारण मृदा का अपरदन
पीड़कनाशी	कीटों, कवक तथा खर-पतवार को नष्ट करने के लिए प्रयुक्त रसायन
रेडियोधर्मी पदार्थ	यूरेनियमयुक्त खनिजों का खनन
ऊष्मा	औद्योगिक कारखानों द्वारा ठंडे पानी का उपयोग

प्रकाश-संश्लेषण रुक जाता है, परंतु पौधे श्वसन करते रहते हैं, जिससे जल में घुलित ऑक्सीजन कम हो जाती है। घुलित ऑक्सीजन सूक्ष्म जीवाणुओं द्वारा कार्बनिक यौगिकों के ऑक्सीकरण में भी उपयोग में ली जाती है।

यदि जल में बहुत अधिक कार्बनिक पदार्थ मिलाए जाएँ, तो उपलब्ध सारी ऑक्सीजन उपभोगित हो जाएगी। इसका परिणाम ऑक्सीजन-आश्रित जलीय जीवन की मृत्यु है। इस प्रकार अवायु जीवाणु, जिन्हें ऑक्सीजन की आवश्यकता नहीं होती है, कार्बनिक अपविष्ट का विखंडन आरंभ कर देते हैं एवं इससे दूषित गंध वाले रसायन उत्पन्न होते हैं, जो मानव-स्वास्थ्य के लिए हानिकारक हैं। वायु (ऑक्सीजन की आवश्यकता वाले) जीवाणु इन कार्बनिक अपविष्टों का विघटन करके जल को ऑक्सीजनरहित कर देते हैं।

अत: जल के एक नमूने के निश्चित आयतन में उपस्थित कार्बनिक पदार्थ को विखंडित करने के लिए जीवाणु द्वारा आवश्यक ऑक्सीजन को **'जैवरासायनिक ऑक्सीजन माँग' (BOD)** कहा जाता है। अत: जल में BOD की मात्रा कार्बनिक पदार्थ को जैवीय रूप में विखंडित करने के लिए आवश्यक ऑक्सीजन की मात्रा होगी। स्वच्छ जल की BOD का मान 5 पीपीएम से कम होता है जबकि अत्यधिक प्रदूषित जल में यह 17 पीपीएम या इससे अधिक होता है।

(iii) रासायनिक प्रदूषक–हम जानते हैं कि जल एक अच्छा विलायक है। जल में विलेय अकार्बनिक रसायन, जिनमें भारी धातु (जैसे-केडमियम, मर्करी, निकेल आदि शामिल हैं) महत्त्वपूर्ण प्रदूषकों में आते हैं। ये सभी धातुएँ हमारे लिए हानिकारक हैं, क्योंकि हमारा शरीर इन्हें विसर्जित नहीं कर सकता है। समय के साथ इनकी मात्रा स्वीकार्य सीमा से ऊपर चली जाती है। तब ये प्रदूषक धातुओं, वृक्कों, केंद्रीय तंत्रिका-तंत्र, लीवर आदि को नुकसान पहुँचाते हैं। खदानों के सीवेज से प्राप्त अम्ल (जैसे–सल्फ्यूरिक अम्ल एवं विभिन्न स्रोतों से प्राप्त लवण, जिनमें ठंडे मौसम में हिम एवं बर्फ को पिघलाने वाले लवण– सोडियम एवं कैल्सियम क्लोराइड शामिल हैं) जल में विलेय प्रदूषक हैं।

प्रदूषित जल में पाए जाने वाले अन्य समूह कार्बनिक रसायन हैं। पेट्रोलियम उत्पाद (जैसे–समुद्रों में बड़े तेल-बहाव जल के कई स्रोतों को प्रदूषित करते हैं) दूसरे गंभीर प्रभाव वाले कार्बनिक यौगिकों में कीटनाशक हैं, जो स्प्रे द्वारा बहकर भूमि के नीचे आते हैं। विभिन्न प्रकार के औद्योगिक रसायन, जैसे–पॉलीक्लोरीनेटेड बाइफिनायल (PCB_s), जो विलायक के रूप में प्रयुक्त होते हैं, अपमार्जक एवं उर्वरक भी जल-प्रदूषकों की श्रेणी में सम्मिलित हैं। PCB_s संभावित कैन्सरजन्य हैं। आजकल उपलब्ध अधिकांश अपमार्जक जैव अपघटनीय हैं। फिर भी इनका उपयोग अन्य समस्याएँ उत्पन्न करता है। अपघटित करने वाले जीवाणु इन अपमार्जकों से भोजन प्राप्त करके तेजी से बढ़ते हैं। बढ़ोतरी करने में वे जल में उपस्थित समस्त ऑक्सीजन का उपयोग कर सकते हैं। ऑक्सीजन की कमी के कारण जलीय जीवन के अन्य रूप (जैसे–मछलियाँ एवं पौधे) मर सकते हैं। उर्वरकों में फॉस्फेट योगज के रूप में होते हैं। जल में फॉस्फेट का योग शैवाल की बढ़ोतरी को सहयोग करता है। शैवाल की यह प्रचुर बढ़ोतरी जलीय सतह को ढक लेती है तथा जल में ऑक्सीजन की सानुता बहुत कम हो जाती है फलत: अवायुविक परिस्थिति उत्पन्न होने से दुर्गंधा युक्त सडन पैदा होती है एवं जलीय जन्तुओं के मृत्यु का कारण बनती है। इस प्रकार यह पुष्पकुंजग्रस्त जल अन्य जीवों की वृद्धि को रोकता है। जल-निकायों में पौष्टिक अभिवृद्धि फलस्वरूप ऑक्सीजन की कमी के कारण **सुपोषण (यूट्रोफिकेशन)** कहते हैं।

14.3.2 जल के अंतरराष्ट्रीय मानक

पेय जल के अंतरराष्ट्रीय मानक, जिनका पालन होना चाहिए, नीचे दिए जा रहे हैं–

फ्लुओराइड–फ्लुओराइड आयन सांद्रता के लिए पेय जल का परीक्षण होना चाहिए। पेयजल में इसकी कमी मनुष्य के लिए हानिकारक है एवं कई बीमारियों (जैसे–दंतक्षय आदि) का कारण बनती है। अधिकांशत: पेयजल में विलयशीय फ्लुओराइड मिलाया जाता है, जिससे इसकी सांद्रता 1 ppm अथवा $1mg.\ dm^{-3}$ हो जाए। फ्लुओराइड आयन दाँतों के इनामेल सतह में हाइड्रॉक्सीएपेटाइट $[3(Ca_3(PO_4)_2 . Ca(OH)_2]$ को फ्लुओएपेटाइट $[3(Ca_3(PO_4)_2 . CaF_2]$ में परिवर्तित करके कड़ा कर देते हैं, यद्यपि फ्लुओराइड आयनों की 2 पीपीएम से अधिक की सांद्रता दाँतों के भूरे कर्बुरण (Mottling) उत्पन्न करती है। साथ ही फ्लुओराइड का आधिक्य (10 पीपीएम से अधिक) हड्डियों एवं दाँतों पर हानिकारक प्रभाव डालता है, जैसा राजस्थान के कुछ भागों में देखा गया है।

लेड–जब जल-परिवहन के लिए लेड पाइपों का उपयोग किया जाता है, तब जल लेड से दूषित हो जाता है। पीने के जल में लेड की निर्धारित ऊपरी सीमा लगभग 50 पीपीबी है। लेड किडनी, लीवर एवं पुनरुत्पादन-तंत्र को हानि पहुँचा सकता है।

सल्फेट–पेय जल में सल्फेट का आधिक्य (7500 पीपीएम) विरेचक का कारण हो सकता है। संतुलित स्तर पर रहने की दशा में सल्फेट हानिरहित है।

नाइट्रेट–पीने के पानी में नाइट्रेट की अधिकतम सीमा

© NCERT not to be republished

50 पीपीएम है। उसमें नाइट्रेट आधिक्य में होने पर मेथेमोग्लोबीनेमिया (ब्ल्यू बेबी सिन्ड्रोम) रोग हो सकता है।

अन्य धातुएँ– कुछ अन्य सामान्य धातुओं की अधिकतम सांद्रता सारणी 14.2 में दी गई है।

सारणी 14.2 पेय जल में निर्धारित सामान्य धातुओं की अधिकतम सांद्रता

धातु	अधिकतम सांद्रता (ppm अथवा $mgdm^{-3}$)
Fe	0.2
Mn	0.05
Al	0.2
Cu	3.0
Zn	5.0
Cd	0.005

क्रियाकलाप 2

आप स्थानीय जल-स्रोतों का निरीक्षण कर सकते हैं कि नदी, झील, हौद, तालाब आदि का पानी अप्रदूषित/ आंशिक प्रदूषित/ सामान्य प्रदूषित अथवा बुरी तरह प्रदूषित है। जल को देखकर या उसकी pH जाँचकर इसे देखा जा सकता है। निकट के शहरी या औद्योगिक स्थल, जहाँ से प्रदूषण उत्पन्न होता है, से उसके नाम का प्रलेख करें। इसकी सूचना सरकार द्वारा प्रदूषण-मापन के लिए गठित प्रदूषण नियंत्रण बोर्ड कार्यालय को दें तथा समुचित कार्यवाही सुनिश्चित करें। आप इसे मीडिया को भी बता सकते हैं। नदी, तालाब, जलधारा या जलाशय में घरेलू अथवा औद्योगिक अपविष्ट को सीधे नहीं डाले। बगीचों में रासायनिक उर्वरकों के स्थान पर कंपोस्ट का प्रयोग करें। डी.डी. टी., मैलाथियोन आदि कीटनाशी के प्रयोग से परहेज करें तथा यथासंभव नीम की सूखी पत्तियों का प्रयोग कीटनाशी के रूप में करें। अपनी घरेलू पानी टंकी में पौटेशियम परमैंगनेट ($KMnO_4$) की कुछ क्रिस्टल अथवा ब्लीचिंग पाउडर की थोड़ी मात्रा डालें।

14.4 मृदा-प्रदूषण

भारत एक कृषि-आधारित अर्थव्यवस्था वाला देश है, जहाँ कृषि, मत्स्य एवं पशुधन के विकास को प्राथमिकता दी जाती है। अकाल के समय के लिए अधिशेष उत्पादन का भंडारण सरकारी तथा गैर-सरकारी संस्थाओं द्वारा किया जाता है। भंडारण की अवधि में होने वाली खाद्य सामग्री की हानि पर विशेष ध्यान देना आवश्यक है। क्या आपने कभी कीट, कृतक, अपतमृण तथा फसलों की बीमारियों के द्वारा फसलों एवं खाद्य पदार्थों को होने वाली क्षति को देखा है? इन्हें हम कैसे बचा सकते हैं? फसलों के बचाव के लिए प्रयुक्त होने वाले कुछ कीटनाशी एवं पीडकनाशियों से आप परिचित हैं। ये कीटनाशी, पीडकनाशी तथा शाकनाशी मृदा-प्रदूषण के कारण हैं। अतः इनके विवेकपूर्ण प्रयोग की आवश्यकता है।

14.4.1 पीडकनाशी

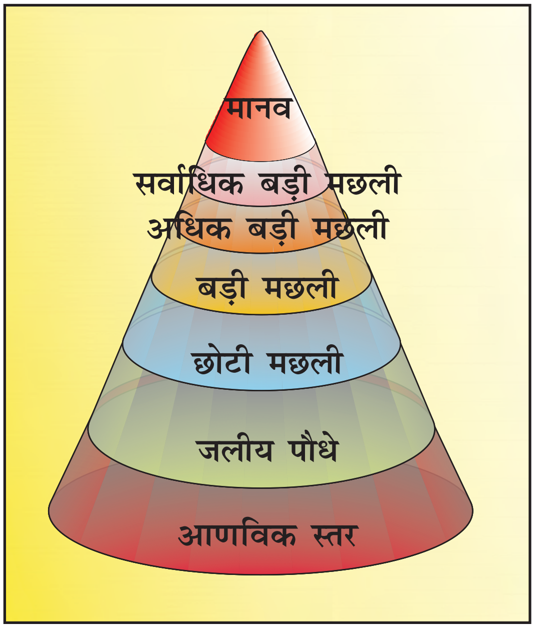
द्वितीय विश्वयुद्ध से पूर्व प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले अनेक रसायनों, जैसे-निकोटीन (फसल के साथ खेत में तंबाकू के पौधे उगाकर) का प्रयोग अनेक फसलों के लिए पीडक-नियंत्रक पदार्थ के रूप में किया जाता था।

द्वितीय विश्वयुद्ध के समय मलेरिया तथा अन्य कीटजनित रोगों के नियंत्रण में डी.डी.टी. बहुत उपयोगी यौगिक पाया गया। इसीलिए युद्ध के पश्चात् डी.डी.टी. का उपयोग कृषि में कीट, सेडैंट, खर-पतवार तथा फसलों के अनेक रोगों के नियंत्रण के रूप में किया जाने लगा। हालाँकि प्रतिकूल प्रभावों के कारण इसका प्रयोग भारत में प्रतिबंधित हो गया है।

पीडकनाशी मूल रूप से संश्लेषित विषैले रसायन हैं, जो पारिस्थितिकी प्रतिघाती भी हैं। समान पीडकनाशकों के प्रयोग से कीटों में पीडकनाशकों के प्रति प्रतिरोध-क्षमता उत्पन्न हो जाती है, जो पीडकनाशी को प्रभावहीन बनाती है। इसीलिए डी.डी.टी. के प्रति प्रतिरोधकता में वृद्धि होने लगी, अन्य जीव-विष (जैसे-ऐल्ड्रीन तथा डाइऐल्ड्रीन) पीडकनाशी उद्योग द्वारा बाजार में लाए गए। अधिकांश कार्बनिक जीव-विष जल में अविलेय तथा अजैवनिम्नीकरणीय होते हैं। ये उच्च प्रभाव वाले जीव-विष भोजन शृंखला द्वारा निम्नपोषी स्तर से उच्चपोषी स्तर तक स्थानांतरित होते हैं (चित्र 14.3) समय के साथ-साथ उच्च प्राणियों में जीव-विषों की सांद्रता इस स्तर तक बढ़ जाती है कि उपापचयी तथा शरीर क्रियात्मक अव्यवस्था का कारण बन जाती है।

उच्च स्थायित्व वाले क्लोरीनीकृत कार्बनिक जीव-विष के प्रत्युत्तर में निम्न स्थायित्व अथवा अधिक जैव निम्नीकरणीय उत्पादों, जैसे-आर्गेनो-फॉस्फेट्स तथा कार्बामेट्स को बाज़ार में लाया गया, परंतु ये रसायन गंभीर स्नायु जीव-विष हैं। अतः ये मानव के लिए अधिक हानिकारक हैं। परिणामस्वरूप ऐसी घटनाएँ दर्ज हुई हैं, जिनमें खेतों में काम करने वाले मजदूरों की मृत्यु का कारण कुछ पीडकनाशी रहे हैं। कीट भी इन कीटनाशकों के प्रति प्रतिरोधी हो चुके हैं। पीडकनाशी उद्योग नए कीटनाशकों को विकसित करने में व्यस्त हैं, परंतु हमें सोचना पड़ेगा कि पीडकों के खतरे से निपटने का क्या यही एक साधन रह गया है?

© NCERT not to be republished



चित्र 14.3 *प्रत्येक पोषी स्तर पर प्रदूषक दस गुना सांद्रित हो जाता है।*

इन दिनों पीडकनाशी उद्योग ने अपना ध्यान शाकनाशी, (जैसे–सोडियम क्लोरेट ($NaClO_3$), सोडियम आर्सिनेट (Na_3AsO_3) आदि) की ओर मोड़ा है। गत शताब्दी के पूर्वार्द्ध में यांत्रिक से रासायनिक अपतृण नियंत्रण की ओर किए गए विस्थापन के कारण उद्योग को समृद्ध आर्थिक बाज़ार उपलब्ध हुआ है, परंतु हमें यह ध्यान रखना पड़ेगा कि यह भी पर्यावरण के अनुकूल नहीं है।

अधिकांश शाकनाशी स्तनधारियों के लिए विषैले होते हैं, परंतु ये कार्ब-क्लोराइड्स के समान स्थायी नहीं होते हैं। ये रसायन कुछ ही माह में अपघटित हो जाते हैं। कार्ब-क्लोराइड की भाँति ये भी पोषी स्तर पर सांद्रित हो जाते हैं। मानव में जन्मजात कमियों का कारण कुछ शाकनाशी हैं। यह पाया गया कि मक्का के खेत, जिनमें शाकनाशी का छिड़काव किया गया हो, कीटों के आक्रमण तथा पादप रोगों के प्रति उन खेतों से अधिक सुग्राही होते है, जिनकी निराई हाथों से की जाती है।

पीडकनाशी तथा शाकनाशी व्यापक रूप से फैले रासायनिक प्रदूषण के छोटे से भाग का प्रतिनिधित्व करते हैं। विभित्र वस्तुओं के उत्पादन के औद्योगिक एवं रासायनिक प्रक्रमों में निरंतर प्रयुक्त होने वाले अनेक यौगिक अंततः किसी न किसी रूप में वायुमंडल में मुक्त होते रहते हैं।

14.5 औद्योगिक अपशिष्ट

औद्योगिक ठोस अपशिष्ट (Solid waste) को जैव अपघटनी तथा जैव अनपघटनी ठोसों में वर्गीकृत किया जा सकता है। जैव अपघटनी अपशिष्ट सूत की मिलों, खाद्य-संसाधन इकाइयों, कागज की मिलों तथा वस्त्र उद्योगों द्वारा उत्पन्न होते हैं।

ऊष्मीय शक्ति संयंत्र, जो उड़न राख (Flyash) उत्पन्न करते हैं तथा लोहा एवं स्टील संयंत्र, जो वात्या भट्ठी धातुमल तथा स्टील प्रगलन धातुमल उत्पन्न करते हैं, के द्वारा जैव अनिम्नीकरण अपशिष्ट उत्पन्न होते हैं। ऐलुमिनियम, जिंक तथा कॉपर के उत्पादन उद्योग, जो पंक तथा पछोडन (mud and tailing) उत्पन्न करते हैं। उर्वरक उद्योग जिप्सम का उत्पादन करता है। धातु, रसायन, दवा, फार्मेसी, रंजक, पीडकनाशी, रबर आदि से संबंधित उद्योग ज्वलनशील, मिश्रित विस्फोटक या उच्च क्रियाशील पदार्थ का उत्पादन करते हैं।

यदि जैव अनपघटनी औद्योगिक ठोस अपशिष्ट का सही तरीके से निस्तारण नहीं किया जाए, तो पर्यावरण के लिए गंभीर खतरा हो सकता है। अभिनव परिवर्तनों के फलस्वरूप अपशिष्ट पदार्थों के विभिन्न उपयोग खोज निकाले गए हैं। आजकल स्टील उद्योग से उत्पन्न फ्लाई ऐश तथा धातुमल का उपयोग सीमेन्ट उद्योग में होने लगा है। भारी मात्रा में विषैले अपशिष्टों को सामान्यतः नियंत्रित भस्मीकरण द्वारा नष्ट किया जाता है, जबकि कम मात्रा में उत्पन्न अपविष्ट पदार्थों को खुले में जलाकर नष्ट कर दिया जाता है, परंतु ठोस अपशिष्टों का प्रबंधन यदि ढंग से न किया जाए, तो भी ये पर्यावरण को प्रभावित करते हैं।

14.6 पर्यावरण-प्रदूषण को नियंत्रित करने के उपाय

इस एकक में वायु-प्रदूषण, जल-प्रदूषण, मृदा-प्रदूषण एवं औद्योगिक प्रदूषण के अध्ययन के पश्चात् अब आप पर्यावरण प्रदूषण के नियंत्रण की आवश्यकता महसूस करने लगे होंगे। आप अपने समीप के पर्यावरण को कैसे बचा सकते हैं? आप अपने अड़ोस-पड़ोस में उपरोक्त प्रदूषणों के नियंत्रण के लिए क्या-क्या कदम उठा सकते हैं या क्रियाकलाप कर सकते हैं, इस बारे में विचार करें। यहाँ अपशिट प्रबंधन के उपायों के संबंध में एक विचार रखा जा रहा है।

14.6.1 अपशिष्ट का प्रबंधन

ठोस अपशिष्ट केवल वही नहीं है, जो आप अपने कचरादान में देखते हैं। बेकार घरेलू वस्तुओं के अतिरिक्त भी अनेक अपविष्ट हैं, जैसे–चिकित्सीय अपविष्ट, कृषि अपशिष्ट, औद्योगिक अपशिष्ट एवं खनिज अपशिष्ट। पर्यावरण के निम्नीकरण का एक मुख्य कारण अपशिष्टों का अनुपयुक्त विधि से किया गया निस्तारण है। इसीलिए अपशिष्ट का प्रबंधन परम आवश्यक है।

© NCERT not to be republished

आपको भारत सरकार द्वारा प्रारम्भ किए गए स्वच्छ भारत अभियान अथवा क्लीन इंडिया मिशन के विषय में ज्ञात होगा।

स्वच्छ भारत अभियान का प्रतीक चिह्न

स्वच्छ भारत अभियान की बड़ी छत्रछाया में दो मिशन प्रारंभ किए गए हैं। यह हैं स्वच्छ भारत मिशन - शहरी (SBM-U) तथा स्वच्छ भारत मिशन - ग्रामीण (SBM-G)। स्वच्छ भारत मिशन - शहरी का मुख्य उद्‌देश्य भारत को खुले में शौच से मुक्त करना तथा ठोस कचरे का 100 प्रतिशत वैज्ञानिक प्रबन्धन प्राप्त करना है। स्वच्छ भारत मिशन - ग्रामीण का उद्‌देश्य सभी क्षेत्रों को राष्ट्रपिता महात्मा गाँधी की एक सौ पचासवीं वर्षगांठ, 2 अक्तूबर, 2019 तक सब प्रकार से स्वच्छ, स्वस्थ तथा खुले में शौच से मुक्त कर ग्रामीण जन जीवन की गुणवत्ता में सुधार लाना है।

यदि आपने स्वच्छ भारत मिशन में भाग लिया हो तो अपने व्यक्तिगत अनुभव लिखिए।

क्या आप अपशिष्ट के पुनर्चक्रण के बारे में जानते हैं?

- प्लास्टिक अपशिष्ट से प्राप्त ईंधन की उच्च ऑक्टेन दर होती है। इसमें लेड नहीं होता है तथा इसे 'हरित ईंधन' (Green fuel) कहते हैं।
- रसायन एवं वस्त्र उद्योग में किए गए आधुनिक विकास के कारण अब पुन: चक्रित प्लास्टिक से वस्त्र बनाए जाएँगे। ये जल्दी ही विश्व के वस्त्र-बाज़ार में उपलब्ध होंगे।
- हमारे देश में शहरों तथा कस्बों को बिजली की भीषण कटौती का सामना करना पड़ता है। चारों तरफ सड़ते हुए अपशिष्ट के ढेर भी हम देख सकते हैं। एक अच्छी खबर यह है कि हम इन दोनों समस्याओं से एक साथ छुटकारा पा सकते हैं। आजकल एक ऐसी तकनीक विकसित की गई है, जिसमें कचरे से विद्युत् का उत्पादन होता है। एक प्रायोगिक संयंत्र लगाया गया है, जिसमें कचरे से लौह धातु को अलग करके प्लास्टिक, काँच, कागज आदि को पानी में मिलाया जाता है। बैक्टीरिया द्वारा इसका संवर्धन (Culture) कर मेथेन बनाते हैं, जिसे सामान्यत: 'बायोगैस' के नाम से जाना जाता है। बायोगैस का उपयोग बिजली के उत्पादन में होता है तथा शेष उत्पाद खाद के रूप में प्रयुक्त होता है।

एकत्रण तथा निस्तारण (Collection and disposal)

घरेलू अपशिष्ट को छोटे पात्रों में एकत्र करते हैं, जिसे सार्वजनिक कचरा-पात्रों में डाल दिया जाता है। इन सामुदायिक पात्रों में से इसे इकट्ठा करके निस्तारण-स्थल (dumping place) तक पहुँचाया जाता है। निस्तारण-स्थल पर कचरे को इकट्ठा कर इसे जैव अनिम्नीकरण अपशिष्टों तथा जैव निम्नीकरण अपशिष्टों में छाँटकर पृथक् कर लिया जाता है। जैव अनिम्नीकरण पदार्थों, जैसे—प्लास्टिक, काँच, धातु, छीलन आदि को पुनर्चक्रण (Recycling) के लिए भेज दिया जाता है। जैव निम्नीकरण अपशिष्ट को खुले मैदानों में मिट्टी में दबा दिया जाता है। जैव निम्नीकरण अपशिष्ट कंपोस्ट खाद (Compost) में परिवर्तित हो जाता है।

यदि अपशिष्ट को कचरा-पात्रों में इकट्ठा नहीं करें, तो वह नालियों में चला जाता है। इसमें से कुछ मवेशियों द्वारा खा लिया जाता है। जैव अनिम्नीकरण अपविष्ट (जैसे—पॉलिथीन की थैलियाँ, धातु-छीलन आदि) नालियों को रुद्ध कर देती हैं एवं असुविधा उत्पन्न करती हैं। पॉलिथीन की थैलियाँ यदि जन्तुओं द्वारा निगल ली जाएँ, तो उनकी मृत्यु का कारण भी बन सकती हैं। इसीलिए सामान्य व्यवहार में सभी घरेलू अपविष्ट सही तरीके से एकत्र करके इनका निस्तारण करना चाहिए। घटिया प्रबंधन से स्वास्थ्य-संबंधी अनेक समस्याएँ उत्पन्न होती हैं, जिससे भूमि के जल के प्रदूषण के कारण महामारियाँ फैलती हैं। यह विशेषत: उन लोगों के लिए अधिक हानिकारक है, जो इस अपशिष्ट के सीधे संपर्क में आते हैं, जैसे—पुराना सामान तथा कचरा इकट्ठा करने वाले और वे कर्मचारी, जो अपशिष्ट के निस्तार के काम में लगे रहते हैं, क्योंकि ये वे व्यक्ति हैं, जो अपशिष्ट को दस्ताने या जलरोधी जूतों को पहने बिना स्पर्श करते हैं और गैस-मास्क का भी उपयोग नहीं करते हैं। आप उनके लिए क्या कर सकते हैं?

14.7 हरित रसायन (ग्रीन केमिस्ट्री)

14.7.1 परिचय

यह सर्वविदित तथ्य है कि हमारे देश में 20वीं सदी के अंत तक उर्वरकों एवं कीटनाशकों के उपयोग तथा कृषि के उन्नत तरीकों का प्रयोग करके अच्छी किस्म के बीजों, सिंचाई आदि से खाद्यान्नों के क्षेत्र में आत्मनिर्भरता प्राप्त कर ली है, परंतु मृदा के अधिक शोषण एवं उर्वरकों तथा कीटनाशकों के अंधाधुंध उपयोग से मृदा, जल एवं वायु की गुणवत्ता घटी है।

इस समस्या का समाधान विकास के प्रारंभ हो चुके प्रक्रम को रोकना नहीं, बल्कि उन तरीकों को खोजना है, जो वातावरण के बिगड़ने को रोक सकें। रसायन विज्ञान तथा अन्य विज्ञानों के उन सिद्धांतों का ज्ञान, जिससे पर्यावरण के दुष्प्रभावों को कम किया जा सके, 'हरित रसायन' कहलाता है। हरित रसायन

हरित रसायनज्ञों को नोबेल पुरस्कार

येज चाउविन

रॉबर्ट एच. ग्रुब्स

रिचर्ड आर. श्रोक

येज चाउविन इन्स्टिच्यूट फ्रेंक्स, डू पेट्रोले, रूइनल-मेलमेसन, फ्रान्स, रॉबर्ट एच. ग्रुब्स, कैलिफोर्निया इन्स्टिच्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी (कैलटेक), पासाडेना, सी.ए, यू.एस.ए. तथा रिचर्ड आर. श्रोक मासाच्युएट्स इन्स्टिच्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी (एम.आई.टी.) कैंब्रिज, यू.एस.ए. ने नए रसायनों के निर्माण, जिनमें हानिकारक अपविष्ट कम होते हैं, पर कार्य करने के लिए सन् 2005 का नोबेल पुरस्कार पाया। तीनों ने कार्बनिक संश्लेषण की स्थानांतरण (मेटाथेसिस) विधि के लिए पुरस्कार पाया। इसमें अणु के अंदर परमाणु समूह पुनर्व्यवस्थित होते रहते हैं। रॉयल स्वीडिश अकादमी ने इसकी तुलना ऐसे नृत्य से की है, जिसमें युगल अपना जोड़ीदार बदलते हैं। मेटाथेसिस का जबरदस्त वाणिज्यिक उपयोग औषधि, जैव तकनीकी एवं खाद्य उद्योग में है। इसका उपयोग पर्यावरणीय मैत्रीपूर्ण बहुलकों के क्रांतिकारी विकास में भी होता है।

यह हरित रसायन में एक बड़े कदम का प्रतिनिधित्व है। कुशल उत्पादन द्वारा हानिकारक अपविष्टों को कम किया जाता है। मेटाथेसिस इस बात का उदाहरण है कि मूल विज्ञान का उपयोग मनुष्य, समाज एवं पर्यावरण के लाभ के लिए कैसे प्रयुक्त किया गया है।

उत्पादन का वह प्रक्रम है, जो पर्यावरण में न्यूनतम प्रदूषण या खराबी लाए। एक प्रक्रम में उत्पन्न होने वाले सह उत्पादों को यदि लाभदायक तरीके से उपयोग नहीं किया जाए तो वे पर्यावरण-प्रदूषण में सहायक होते हैं। ऐसे प्रक्रम न सिर्फ पर्यावरणीय दृष्टि से हानिकारक हैं, बल्कि महँगे भी हैं। उत्पाद अपव्यय एवं इसका विसर्जन दोनों ही वित्तीय रूप से खराब हैं। विकास-कार्यों के साथ-साथ वर्तमान ज्ञान का रासायनिक हानि को कम करने के लिए उपयोग में लाना ही हरित रसायन का आधार है। क्या आपने हरित रसायन का विचार ग्रहण किया है? यह भली-भाँति ज्ञात है कि कार्बनिक विलायक, जैसे-बेंजीन, टॉलूइन, कार्बन टेट्राक्लोराइड आदि अत्यधिक विषैले हैं। इनका प्रयोग करते समय सतर्क रहना चाहिए।

जैसा आप जानते हैं, एक रासायनिक अभिक्रिया की सीमा, ताप, दाब, उत्प्रेरक के उपयोग आदि भौतिक मापदंड पर निर्भर करती हैं। यदि एक रासायनिक अभिक्रिया में अभिकारक एक पर्यावरणीय मैत्रीपूर्ण माध्यम में पूर्णतः पर्यावरणीय मैत्रीपूर्ण उत्पादों में बदल जाए, तो पर्यावरण में कोई रासायनिक प्रदूषक नहीं होगा।

संश्लेषण के दौरान प्रारंभिक पदार्थ का चयन करते समय यह सावधानी रखनी चाहिए, ताकि जब भी वह अंतिम उत्पाद में परिवर्तित हो, तो अपविष्ट उत्पन्न ही न हो। यह संश्लेषण के दौरान अनकूल परिस्थितियों को अर्जित करके किया जाता है। जल की उच्च विशिष्ट ऊष्मा तथा कम वाष्पशीलता के कारण इसे संश्लेषित अभिक्रियाओं में माध्यम के रूप में प्रयुक्त किया जाना वांछित है। जल सस्ता, अज्वलनशील तथा अकैंसरजन्य प्रभाव वाला माध्यम है।

14.7.2 दैनिक जीवन से हरित रसायन–

(i) कपड़ों की निर्जल धुलाई में

टेट्राक्लोरोएथीन [$Cl_2C = CCl_2$] का उपयोग प्रारंभ में निर्जल धुलाई के लिए विलायक के रूप में किया जाता था। यह यौगिक भू-जल को प्रदूषित कर देता है। यह एक संभावित कैंसरजन्य भी है। धुलाई की प्रक्रिया में इस यौगिक का द्रव कार्बन डाइऑक्साइड एवं उपयुक्त अपमार्जक द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है। हैलोजेनीकृत विलायक का द्रवित CO_2 से प्रतिस्थापन भू-जल के लिए कम हानिकारक है।

आजकल हाइड्रोजन परॉक्साइड का उपयोग लॉन्ड्री में कपड़ों के विरंजन के लिए लिया जाता है, जिससे परिणाम तो अच्छे निकलते ही हैं, जल का कम उपयोग भी होता है।

(ii) पेपर का विरंजन

पूर्व में पेपर के विरंजन के लिए क्लोरीन गैस उपयोग में आती थी। आजकल उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन परॉक्साइड, जो विरंजन क्रिया की दर को बढ़ाता है, उपयोग में लाया जाता है।

© NCERT not to be republished

(iii) रसायनों का संश्लेषण

औद्योगिक स्तर पर एथीन का ऑक्सीकरण आयनिक उत्प्रेरकों एवं जलीय माध्यम की उपस्थिति में करवाया जाए, तो लगभग 90% ऐथेनॉल प्राप्त होता है।

$$CH_2 = CH_2 + O_2 \xrightarrow[\text{जल में}]{\text{उत्प्रेरक} \atop Pd(II), Cu(II)} CH_3\ CHO(90\%)$$

संक्षेप में, हरित रसायन एक कम लागत उपागम है, जो कम पदार्थ, ऊर्जा-उपभोग एवं अपविष्ट जनन से संबंधित है।

(iv) गंदले जल को स्वच्छ करने के हरित उपाय

म्युनिस्पालिटी एवं उद्योगों के अपशिष्ट जल को स्वच्छ करने के लिए इमली के बीजों का चूर्ण एक प्रभावी सामग्री पाई गई है। यह सस्ता होता है, विषैला नहीं होता और जैव निम्नीकृत हो सकता है। यह चूर्ण सामान्यत: कृषि अपशिष्ट की तरह फेंक दिया जाता है। आजकल ऐसे जल को स्वच्छ करने के लिए फिटकरी का प्रयोग किया जाता है। यह पाया गया है कि फिटकरी विषैले आयनों की वृद्धि कर देती है तथा बीमारी का कारण बनती है।

इस बारे में सोचिए

मानव होने के नाते पर्यावरण को सुरक्षित रखने के लिए हमारी क्या ज़िम्मेदारी है?

किसी मानव द्वारा दी गई धारणाएँ मानव-जीवन तथा पर्यावरण-स्तर को उच्च बनाने में योगदान करती हैं। आपके बगीचे अथवा घर की किसी जगह में कंपोस्ट टिन का डिब्बा होना चाहिए तथा इसका प्रयोग पौधों के लिए खाद बनाने के कार्य में करना चाहिए, ताकि उर्वरकों का प्रयोग कम करना पड़े। हमें बाजार से फल, सब्जी तथा परचूनी का सामान एवं अन्य वस्तुएँ खरीदते समय कपड़ों के थैलों का उपयोग करके प्लास्टिक की थैलियों के उपयोग से बचना चाहिए। आप देखिए कि आपके क्षेत्र में पुराने समाचार-पत्रों, काँच, ऐलुमिनियम तथा अन्य सभी वस्तुओं का पुनर्चक्रीकरण हो रहा है अथवा नहीं। पर्यावरण-सुरक्षा के लिए हमें ऐसे विक्रेताओं को पहचान करने में थोड़ी परेशानी भी हो सकती है। हमें यह जानना चाहिए कि प्रत्येक समस्या का निवारण नहीं हो सकता है, किंतु हम अपना ध्यान उन पहलुओं पर केंद्रित कर सकते हैं, जिन्हें हम मुख्य रूप से महसूस कर सकें तथा उसके लिए कुछ कर सकें। जो कुछ भी हम कहते हैं, उस पर अमल भी करना चाहिए। हमें यह याद रखना चाहिए कि पर्यावरण संरक्षण सदैव हम से ही प्रारंभ होता है।

सारांश

पर्यावरणीय रसायन पर्यावरण में मुख्य भूमिका निभाता है। पर्यावरण में उपस्थित रसायन स्पीशीज़ कुछ प्राकृतिक हैं तथा अन्य मनुष्यों के कार्यकलापों से जनित पर्यावरण-प्रदूषण वातावरण में अनचाहे परिवर्तन का प्रभाव है, जो पौधों, जानवरों तथा मानव के लिए हानिकारक है। पदार्थ की सभी (तीनों) अवस्थाओं में प्रदूषक विद्यमान रहते हैं। हमने केवल उन्हीं प्रदूषकों का वर्णन किया है, जो मानव-क्रियाकलापों के फलस्वरूप उत्पन्न होते हैं और जिन्हें नियंत्रित किया जा सकता है। वायुमंडलीय प्रदूषण का अध्ययन सामान्यतया **क्षोभमंडलीय** एवं **समतापमंडलीय प्रदूषण** के रूप में किया जाता है। क्षोभमंडल वायुमंडल का निम्नतम स्तर (~10 km) है, जिसमें मानव के साथ अन्य जीव तथा वनस्पति भी सम्मिलित हैं, जबकि समतापमंडल क्षोभमंडल की ऊपरी सीमा से 40 किमी. ऊपर अर्थात् समुद्र-तल से 50 किलोमीटर की ऊँचाई तक स्थित है। ओजोन-परत समतापमंडल का एक प्रमुख घटक है। क्षोभमंडलीय प्रदूषण मूलत: सल्फर, नाइट्रोजन, कार्बन, हैलोजेन के ऑक्साइड तथा कणिकामय प्रदूषण के कारण होता है। क्षोभमंडल प्रदूषक पृथ्वी पर अम्लवर्षा के रूप में आते हैं। पृथ्वी पर पहुँचने वाले सौर-ऊर्जा का 75% भाग भू-पृष्ठ द्वारा अवशोषित कर लिया जाता है और शेष वातावरण में पुन: विकिरित कर दिया जाता है। उपरोक्त वर्णित गैसें ऊष्मा को ग्रहण करके भू-मंडलीय तापन के लिए उत्तरदायी हैं। ये गैसें पृथ्वी पर जीवन के लिए भी उत्तरदायी हैं, जो जीवनयापन के लिए पृथ्वी पर सौर-ऊर्जा की उपयोगी मात्रा को ग्रहण करती हैं। ग्रीनहाउस गैसों में अधिकता से पृथ्वी के वायुमंडल का तापमान बढ़ता है, जिससे ध्रुवीय बर्फ पिघलने के कारण समुद्र-तल में वृद्धि हो सकती है। परिणामत: समुद्तटीय क्षेत्र जलमग्न हो सकते हैं। कई मानव-क्रियाकलाप रसायन उत्पन्न कर रहे हैं, जो समतापमंडल में ओजोन-परत के क्षय के लिए उत्तरदायी है, जो ओजोन-छिद्र का निर्माण करते हैं। ओजोन-छिद्र के द्वारा पराबैंगनी विकिरणें पृथ्वी के वायुमंडल में प्रवेश करती हैं, जो जीनों में उत्परिवर्तन का कारण हैं। जल हमारे जीवन के लिए उपयोगी है, लेकिन यही जल अगर रोगाणु, कार्बनिक अपविष्ट तथा विषैली भारी धातुएँ, पीडकनाशी आदि द्वारा प्रदूषित हो जाए तो यह विष में परिवर्तित हो जाता है। इसलिए अंतरराष्ट्रीय मानकों के अनुसार,

© NCERT not to be republished

हमें पेय जल के शुद्धता-स्तर को ध्यान में रखना चाहिए। औद्योगिक अपशिष्टों तथा पीडकनाशियों के अत्यधिक प्रयोग से भूमि तथा जल का प्रदूषण हुआ है। कृषि-क्षेत्र में रसायनों का युक्तिसंगत उपयोग विकास जारी रखने के लिए आवश्यक है। वातावरणीय प्रदूषण को नियंत्रित करने के लिए कई उपाय हैं, जैसे– (i) अपशिष्टों का प्रबंधन, अपशिष्टों में कमी करना, उनका अच्छी तरह सन्निक्षेपण तथा पदार्थ एवं ऊर्जा का पुनर्चक्रण करना (ii) दैनिक-जीवन में ऐसी विधियों का उपयोग करना, जिससे वातावरणीय प्रदूषण कम हो। इसकी दूसरी विधि रसायन की नवीन शाखा है, जिसे **हरित रसायन** के नाम से जाना जाता है। इससे उपयुक्त ज्ञान एवं प्रयास से प्रदूषकों का उत्पादन यथासंभव कम कर दिया जाता है।

अभ्यास

14.1 पर्यावरणीय रसायन शास्त्र को परिभाषित कीजिए।

14.2 क्षोभमंडलीय प्रदूषण को लगभग 100 शब्दों में समझाइए।

14.3 कार्बन डाइऑक्साइड की अपेक्षा कार्बन मोनोऑक्साइड अधिक खतरनाक क्यों है? समझाइए।

14.4 ग्रीनहाउस-प्रभाव के लिए कौन सी गैसें उत्तरदायी हैं? सूचीबद्ध कीजिए।

14.5 अम्लवर्षा मूर्तियों तथा स्मारकों को कैसे दुष्प्रभावित करती है?

14.6 धूम कुहरा क्या है? सामान्य धूम कुहरा प्रकाश रासायनिक धूम कुहरे से कैसे भिन्न है?

14.7 प्रकाश रासायनिक धूम कुहरे के निर्माण के दौरान होने वाली अभिक्रिया लिखिए।

14.8 प्रकाश रासायनिक धूम कुहरे के दुष्परिणाम क्या हैं? इन्हें कैसे नियंत्रित किया जा सकता है?

14.9 क्षोभमंडल पर ओजोन-परत के क्षय में होने वाली अभिक्रिया कौन सी है?

14.10 ओजोन छिद्र से आप क्या समझते हैं? इसके परिणाम क्या हैं?

14.11 जल-प्रदूषण के मुख्य कारण क्या हैं? समझाइए।

14.12 क्या आपने अपने क्षेत्र में जल-प्रदूषण देखा है? इसे नियंत्रित करने के कौन से उपाय हैं?

14.13 आप अपने 'जीव रसायनी ऑक्सीजन आवश्यकता' (B.O.D) से क्या समझते हैं?

14.14 क्या आपने आस-पास के क्षेत्र में भूमि-प्रदूषण देखा है? आप भूमि-प्रदूषण को नियंत्रित करने के लिए क्या प्रयास करेंगे?

14.15 पीडकनाशी तथा शाकनाशी से आप क्या समझते है? उदाहरण सहित समझाइए।

14.16 हरित रसायन से आप क्या समझते हैं? यह वातावरणीय प्रदूषण को रोकने में किस प्रकार सहायक है?

14.17 क्या होता, जब भू-वायुमंडल में ग्रीनहाउस गैसें नहीं होतीं? विवेचना कीजिए।

14.18 एक झील में अचानक असंख्य मृत मछलियाँ तैरती हुई मिलीं। इसमें कोई विषाक्त पदार्थ नहीं था, परंतु बहुतायत में पादप्लवक पाए गए। मछलियों के मरने का कारण बताइए।

14.19 घरेलू अपविष्ट किस प्रकार खाद के रूप में काम आ सकते हैं?

14.20 आपने अपने कृषि-क्षेत्र अथवा उद्यान में कंपोस्ट खाद के लिए गड्ढे बना रखे हैं। उत्तम कंपोस्ट बनाने के लिए इस प्रक्रिया की व्याख्या दुर्गंध, मक्खियों तथा अपविष्टों के चक्रीकरण के संदर्भ में कीजिए।

© NCERT not to be republished